SÉRIE A, N° 3591
N° D'ORDRE : 4463

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARIE-CLAUDE PETIT NÉE FERON

1re THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES AUX ÉLECTRODES
AU COURS
DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DU CUIVRE DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE CONCENTRÉ

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

PILES A COMBUSTIBLES

Soutenues, le 6 décembre 1960, devant la Commission d'Examen

Jury — MM. CHAUDRON, *Président.* — MORAND, FREYMANN, EPELBOIN, *Examinateurs.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549219_0032

SÉRIE A, N° 3591
N° D'ORDRE : 4463

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARIE-CLAUDE PETIT NÉE FERON

1re THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES AUX ÉLECTRODES
AU COURS
DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DU CUIVRE DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE CONCENTRÉ

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

PILES A COMBUSTIBLES

Soutenues, le 6 décembre 1960, devant la Commission d'Examen

Jury — MM. CHAUDRON *Président.*
MORAND
FREYMANN *Examinateurs.*
EPELBOIN

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES AUX ÉLECTRODES AU COURS DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DU CUIVRE DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE CONCENTRÉ

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen . . . . . J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
DE BROGLIE ..	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histol. comparées.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.
BARRABÉ	T	Géologie struct. et géologie appliquée.
BOURCART	T	Géogr. physique et géol. dynamique.
PLANTEFOL	T	Botanique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND ...	T	Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.
WYART.....	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
H. CARTAN ...	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du globe.
Mlle COUSIN ...	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) (Orsay).
GAUTHERET ...	T	Biol. végétale (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biol. cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
M. MORAND ...	T	Enseignement de physique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
DE CUGNACT ..	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS .	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du globe.
L'HÉRITIER ...	T	Génétique.
GRIVET.....	T	Radio-électricité.
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER ...	T	Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffract. électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structur.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et phys céleste.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES ..	T	Théories physiques.
PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie.
J.-P. MATHIEU .	T	Physique (Orsay).
COUTEAUX	T	Biol. animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théor. des fonctions et topologie.
FELDMANN	T	Biol. végétale marine.
GUINIER.....	T	Physique des solides.
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des prob. et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calc. diff. et intégr.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD.....	T	Aviation.
BRELOT	T	Calcul différentiel.
NORMANT.....	T	Synthèse organique.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD....	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiol. générale.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Mathématiques générales.
DEVILLERS	T	Anatomie et histol. comparées.
EHRESMANN ...	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD ...	T	Géogr. physique et géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
PISOT	T	Techniques mathém. de la physique.
ROCH E.	T	Géologie.
SCHATZMANN ..	T	Astrophysique.
TERNIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET		Génétique.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT.	T	Relativité.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechn. générale.
BRUSSET		Chimie minérale.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies.
Mme CHAIX		Chimie biologique.
Mme HUREL-PY.		Biol. vég. (P.C.B.).
PIAUX		Chimie (M.P.C.).

Brun	T	Mécanique expér. des fluides.
Lederer	T	Chimie biologique.
Mme Dubreil .	T	Mathématiques.
Mme Lelong ..	T	Mathém. (E.N.S.).
Bellair	T	Géologie (S.P.C.N.).
Cotte.....	T	Physique (Orsay).
J.-E. Dubois ..	T	Chimie organique.
Lamotte		Zoologie (E.N.S.).
Michel André..	T	Chimie (S.P.C.N.).
Olmer	T	Énergétique générale.
Rouault	T	Physique générale.
Gauthier	T	Mécanique appliquée.
Barchewitz ...	T	Chimie physique.
Brossel.....	T	Physique atomique.
Buser		Physiologie comparée.
Camus		Physiol. vég. (3e cycle).
Castaing		Physique générale.
Curien		Minéralogie et cristallographie.
Moyse	T	Physiol. vég. (Orsay).
Pannetier		Chimie (S.P.C.N.).
Possompes	T	Zoologie.
Pullmann.....		Chimie théorique.
Teillac		Physique nucléaire et radioactivité.
Tonnelat		Biol. physicochimique.
Villé	T	Économétrie.
Willemart		Chimie (P.C.B.).
Dodé	T	Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
Freymann	T	Physique générale.
Guinochet	T	Biol. vég. (Orsay).
Rollet	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle Josien ...	T	Chimie (P.C.B.).
Chevalley ...	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
Arnoult	T	Électronique.
Chapelle	T	Physique (M.P.C.) (Orsay).
Delange	T	Mathématiques (Orsay).
Deny	T	Mathématiques (M.G.P.).
Germain	T	Mécanique théorique des fluides.
G. Lucas	T	Géologie.
Allard		Chimie physique.
Berthelot		Physique nucléaire et radioactivité.
Bricard		Météorologie et physique de l'atmosphère.
Mme Albe-Fessard		Psychophysiol.
Friedel		Physique des solides.
M. Julia		Étude des molécules organiques complexes.
Lender		Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
Magat		Physico-chimie des rayonnements.
Mlle Quintin ..	T	Électrochimie.
Monod	T	Chimie du métabolisme.
Benoit.....	T	Physiologie animale.
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Haissinsky ...	T	Radiochimie.
Lemée	T	Physiologie (B.M.P.V.).
Guérin	T	Chimie (M.P.C.).
M. Chatelet ..		Chimie (S.P.C.N.).
Jean		Physique nucléaire et radioactivité.
Mattler		Physique (S.P.C.N.).
Michel (Louis) .		Physique théorique des hautes énergies.
Rumpf		Chimie (P.C.B.).
Bergerard ...		Zoologie (Orsay).
Bertein		Électronique.
Bouissières ...		Chimie des radioéléments.
Mme Couture .		Physique (P.C.B.).
Ellenberger..		Géologie structurale et géologie appliquée.
Franc		Biologie animale.
Schnell		Botanique tropicale.
Stolkowski ...		Physiologie générale.
Acher		Chimie biologique (Orsay).
Baudoin		Biologie animale (P.C.B.).
Beaumont.....		Biologie animale (S.P.C.N.).
Blamont		Géophysique ionosphère.
Bourreau		Biologie végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
D. Curie.....		Physique (M.G.P.).
Durand-Delga		Géologie.
Fréon		Chimie (P.C.B.).
Heller		Physiologie végétale.
Tortrat		Calcul des probabilités.
Cailleux		Géologie (S.P.C.N.).
Magnan.....		Physique (M.P.C.).
Daudel		Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
Mlle Fourcroy .		Biologie végétale (S.P.C.N.).

Secrétaire général . . . . . Ch. Monier

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Enseignement de la Sorbonne.

Tous mes sentiments de reconnaissance vont à la mémoire de M. le Professeur E. DARMOIS qui m'a accueillie dans son laboratoire.

J'adresse mes vifs remerciements à M. le Professeur M. MORAND, Directeur du Laboratoire, qui m'a toujours honorée de sa bienveillance.

Les mesures de radioactivité ont été faites au Laboratoire de Physique Nucléaire d'Orsay, et je remercie M. le Professeur TEILLAC de son bienveillant accueil.

M. EPELBOIN, Directeur de Recherches au C.N.R.S., m'a proposé ce sujet; il a toujours servi et guidé ce travail avec intérêt et bienveillance et je me permets de lui adresser tous mes vifs remerciements.

Je suis très reconnaissante à tous mes camarades du Laboratoire qui ont facilité mon travail. Les diplômes d'Études Supérieures de M^lle^ E. BEAUFILS et de M. G. LORIC ont considérablement facilité la rédaction de ma thèse, le travail qu'ils ont effectué m'a été très utile et je leur en sais gré.

Je remercie également le Centre National de la Recherche Scientifique, qui, en m'octroyant une allocation, m'a permis de poursuivre ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

PAGES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE PREMIER. — **Diagramme de polarisation du cuivre dans l'acide phosphorique** 3

I. — Systèmes d'électrode inerte ou en équilibre avec les ions de la solution 3

II. — Systèmes d'électrode soluble 5

III. — Résultats expérimentaux 7

CHAPITRE II. **Données théoriques sur la diffusion au cours du polissage anodique du cuivre** 12

CHAPITRE III. — **Résultats expérimentaux sur la diffusion au cours du polissage du cuivre** 21

I. — Dosages chimiques de l'électrolyte 21

II. — Dosages du cuivre dans la solution, en utilisant le cuivre marqué de ^{64}Cu 24

III. — Impédance d'une électrode de cuivre polarisée 31

IV. — Mesures de conductibilité 36

CHAPITRE IV. **Hydratation des ions en solution aqueuse, et application à leur décharge sur les électrodes** 40

I. — Hydratation des ions 40

II. — Résultats expérimentaux 44

III. — Étude de la désolvatation des ions, avant leur décharge sur les électrodes 48

CHAPITRE V. **Nouvelle méthode de mesure de la tension de vapeur d'eau des solutions électrolytiques et détermination de leur teneur en eau libre** 53

I. — Appareillage et méthode de mesure 53

II. — Étude du transfert de la vapeur d'eau à l'interface solution-air 60

CHAPITRE VI. — **Variation de la quantité d'eau libre de l'électrolyte, au cours de la dissolution anodique du cuivre et d'autres cas de dissolution anodique** 71

I. — Variation de la concentration de l'électrolyte au cours du polissage anodique 71

II. — Variation de la concentration de l'électrolyte au cours de la passivation anodique 75

CONCLUSION 82

BIBLIOGRAPHIE 83

INTRODUCTION

Dans la littérature récente, on trouve de nombreuses données, d'une part, sur le processus aux électrodes au cours de l'électrolyse, d'autre part, sur l'hydratation des ions en solution aqueuse; mais peu d'auteurs ont étudié l'influence de l'hydratation des ions de l'électrolyte sur la dissolution du métal aux électrodes.

Nous nous sommes proposé d'étudier la dissolution anodique, en tenant compte de l'hydratation des ions de la solution électrolytique. Nous avons choisi le cas du polissage anodique du cuivre dans l'acide phosphorique concentré, car nous avons trouvé, dans la littérature, quelques données sur l'importance du rôle de l'eau de la solution. Nous avons essayé de déterminer si, au cours de l'absorption des ions phosphoriques sur l'anode de cuivre, il y avait diffusion d'eau dans l'électrolyte.

Dans le premier chapitre, en utilisant une méthode classique, nous étudions les courbes de polarisation du cuivre dans l'acide phosphorique; nous présentons ces résultats sous la forme d'un diagramme de surtension. Cependant cette représentation n'est valable que dans un faible domaine de tensions, par suite des phénomènes de diffusion qui sont à la base du polissage électrolytique des métaux.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les données actuelles de la littérature sur le palier de diffusion et l'aplanissement de l'anode.

Dans le troisième chapitre, en utilisant des méthodes de mesures connues : dosages chimiques et radiochimiques de l'électrolyte au cours de la polarisation anodique, mesure de l'impédance de l'électrode polarisée, par superposition d'un courant alternatif de faible intensité au courant continu d'électrolyse, nous pouvons suivre la formation de la couche d'ions adsorbés et la diffusion de l'eau au cours du polissage anodique du cuivre.

Avant d'étudier la diffusion de l'eau au cours de la polarisation anodique, nous rappelons, dans le quatrième chapitre, quelques notions classiques sur l'hydratation des ions en solution aqueuse, et nous étudions l'influence de l'hydratation des ions sur leur adsorption aux électrodes polarisées.

Dans le cinquième chapitre, nous décrivons une méthode de mesure et un appareillage, mis au point par nous-même, qui permet de suivre les variations de la quantité d'eau libre des solutions électrolytiques aqueuses.

Dans le dernier chapitre, nous appliquons cette méthode de mesure à la détermination des variations de la quantité d'eau libre de la solution phosphorique, au cours du polissage du cuivre. Nous avons confronté ces résultats avec ceux obtenus précédemment. De plus, cette méthode a été appliquée à la détermination des variations de la quantité d'eau libre des solutions au cours de certains cas de passivation anodique : fer et nickel dans l'acide sulfurique normal, zinc et magnésium dans la soude.

Chapitre Premier

DIAGRAMME DE POLARISATION DU CUIVRE DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE

Les mesures de polarisation sont très importantes dans l'étude des phénomènes électrochimiques. Elles permettent l'étude du mécanisme et de la cinétique des réactions de corrosion et de dépôt du métal. De nombreux auteurs ont essayé de déterminer les courbes théoriques de polarisation lorsque plusieurs réactions peuvent avoir lieu simultanément à l'électrode.

I. SYSTÈMES D'ÉLECTRODE INERTE OU EN ÉQUILIBRE AVEC LES IONS DE LA SOLUTION

Examinons en premier lieu les cas classiques les plus simples :

a) les électrodes sont inertes : Pt dans une solution acide ou dans une solution d'oxydo-réduction (par exemple sel ferreux - sel ferrique);

b) les électrodes sont en équilibre avec les sels de la solution : Cu dans une solution cuivrique.

Considérons une substance Z dans une solution contenant des ions Z^+. Dans ce système, à l'équilibre, la vitesse d'oxydation de Z est égale à la vitesse de réduction de Z^+ :

$$Z \rightarrow Z^+ + e$$

Si nous avons une réaction électrochimique, l'intensité du courant est proportionnelle à la vitesse de la réaction, en désignant par $\vec{i}_z$ le courant correspondant à la réaction $Z^+ + e \rightarrow Z$, et par $\overleftarrow{i}_z$ le courant correspondant à la réaction inverse $Z \rightarrow Z^+ + e$, l'équilibre à l'électrode se traduit par :

$$\vec{i}_z = \overleftarrow{i}_z = i_{0z} \tag{1}$$

où i_{0z} est communément appelé courant d'échange. Il est courant d'introduire la surtension qui est la différence entre le potentiel de l'électrode et le potentiel

d'équilibre de la réaction étudiée. Les relations entre les courants et cette surtension η_i sont :

(2) $$\vec{i}_z = i_{0z}\, e^{-\left(\frac{\eta_i}{\beta'_z}\right)}$$

(3) $$\overleftarrow{i}_z = i_{0z}\, e^{+\left(\frac{\eta_i}{\beta''_z}\right)}$$

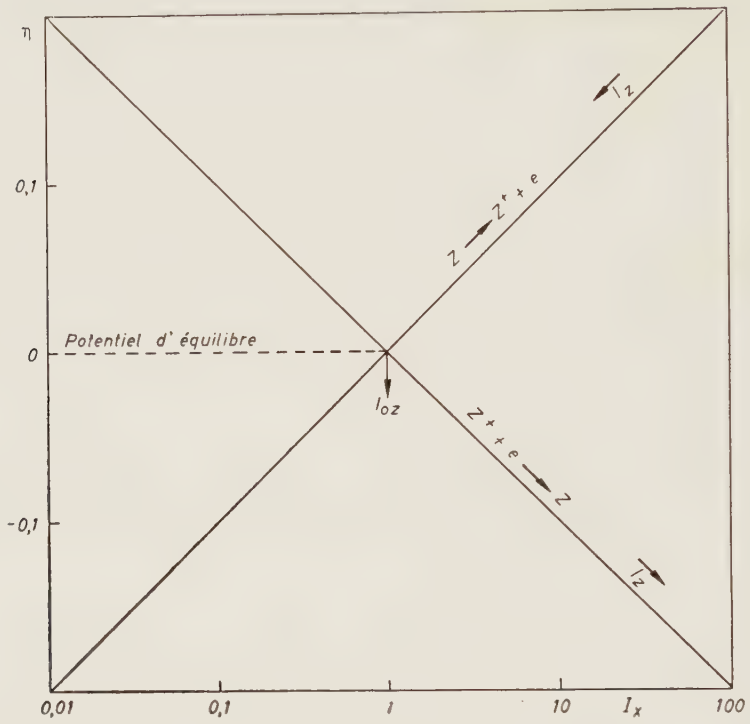


Fig. 1. — Diagramme théorique de surtension dans le cas d'une électrode inerte ou en équilibre avec les ions de la solution

β'_z et β''_z sont deux constantes; si la barrière d'énergie est symétrique à l'interface métal-solution, β'_z est égal à β''_z, et on peut écrire :

(4) $$\eta_i = -\beta_z \log \frac{\vec{i}_z}{i_{0z}}$$

(5) $$\eta_i = +\beta_z \log \frac{\overleftarrow{i}_z}{i_{0z}}$$

La *figure* 1 illustre la relation entre les vitesses de réduction $\vec{i}_z$ et d'oxydation $\overleftarrow{i}_z$, le courant d'échange i_{0z} au potentiel d'équilibre, et la surtension η_i. Quand l'équilibre est perturbé par une polarisation extérieure, les vitesses individuelles d'oxydation et de

réduction ne sont pas mesurables séparément. Le courant extérieur de polarisation est seulement la différence des deux courants :

(6) $$\vec{i_z} - \overleftarrow{i_z} = \vec{i_x}$$

La relation théorique entre la surtension et le courant extérieur est :

(7) $$\eta_i = -\beta_z \log \frac{\vec{i_x} + \overleftarrow{i_z}}{i_{0z}}$$

Cependant, quand le courant d'échange est important, les mesures de la surtension peuvent être compliquées par deux phénomènes : la polarisation de concentration et l'effet de résistance. La polarisation de concentration existe quand la vitesse de réaction et le courant extérieur sont si importants que les espèces oxydées ou réduites n'ont pas le temps d'atteindre la surface de l'électrode, la réaction à l'électrode est alors contrôlée par la diffusion des espèces. Le changement de potentiel, dû à la polarisation de concentration, peut être représenté, dans sa forme la plus simple, par :

(8) $$\eta_{\text{conc}} = 2{,}3 \frac{RT}{nF} \log \frac{i_L}{i_L - \vec{i_z}}$$

où i_L est le courant limite de diffusion (constante du système). L'effet de résistance de la solution entre l'électrode polarisée et l'électrode de référence introduit un troisième terme, dans la surtension, c'est une fonction linéaire du courant :

(9) $$\eta_{\text{résist}} = \vec{i_x} K_r$$

II. — SYSTÈMES D'ÉLECTRODE SOLUBLE

Quand on passe d'un système d'électrode inattaquable à un système d'électrode soluble, deux réactions électrochimiques ont lieu simultanément. La réaction d'oxydo-réduction de la solution :

$$Z^{+} + e \rightleftarrows Z$$

La réaction d'oxydo-réduction du métal de l'électrode :

$$M^{+} + e \rightleftarrows M$$

en supposant que le métal passe en solution avec une seule valence. Ainsi à un potentiel donné, nous avons les courants correspondant aux deux réactions :

(10) $$\vec{i}_x + \vec{i}_m \qquad \text{et} \qquad \overleftarrow{i}_x + \overleftarrow{i}_m$$

Quand le potentiel de corrosion est suffisamment éloigné des potentiels d'équilibre des réactions, $\vec{i}_m$ et $\overleftarrow{i}_z$ sont négligeables devant $\overleftarrow{i}_m$ et $\vec{i}_z$ (*fig.* 2). En prenant

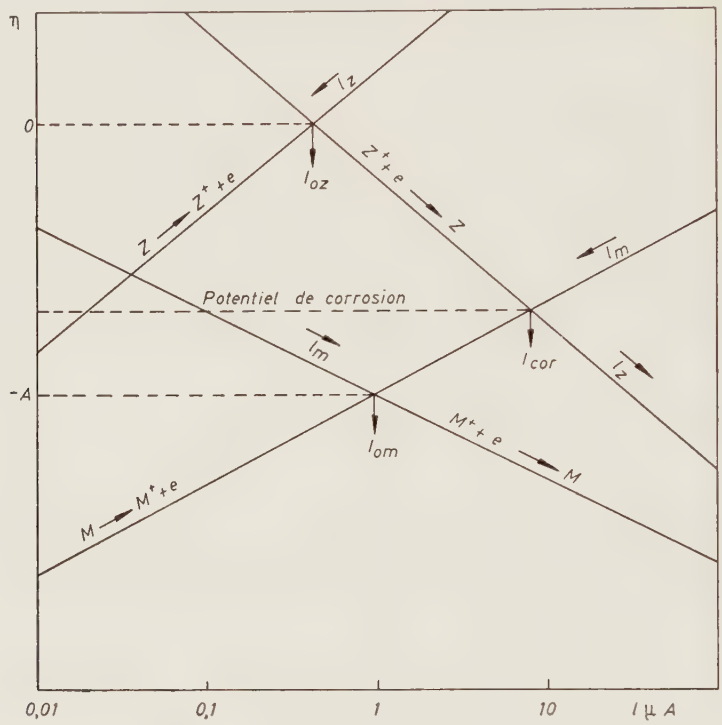


Fig. 2. — Diagramme théorique de surtension dans le cas d'une électrode attaquable

comme potentiel de référence le potentiel d'équilibre des espèces Z, la réduction de Z se traduit par :

(11) $$\eta_i = -\beta_z \log \frac{\vec{i}_z}{i_{0z}}$$

L'oxydation de Z se traduit par :

(12) $$\eta_i = +\beta_z \log \frac{\overleftarrow{i}_z}{i_{0z}}$$

La réduction du métal se traduit par :

(13) $$\eta_i = -\mathrm{A} - \beta_m \log \frac{\vec{i}_m}{i_{0m}}$$

L'oxydation du métal se traduit par :

(14) $$\eta_i = -A + \beta_m \log \frac{\overleftarrow{i_m}}{i_{0m}}$$

Par exemple, le courant cathodique extérieur est égal à :

(15) $$\vec{i_x} = (\vec{i_z} + \vec{i_m}) - (\overleftarrow{i_z} + \overleftarrow{i_m})$$

Au cours de la polarisation cathodique, le courant extérieur qui provoque l'oxydoréduction de l'électrode est :

(16) $$i_a = \overleftarrow{i_m} - \overrightarrow{i_m}$$

d'où :

$$\overrightarrow{i_x} = \vec{i_z} - \overleftarrow{i_z} - i_a$$

ce qui permet d'écrire :

(17) $$\eta_i = -\beta_z \log \frac{\vec{i_x} + \overleftarrow{i_z} + i_a}{i_{0z}}$$

La relation entre la surtension et le courant sera, si l'on tient compte de la polarisation de concentration et de l'effet de résistance dû à l'électrolyte :

(18) $$\eta_i = -\beta_z \log \frac{\vec{i_x} + \overleftarrow{i_z} + i_a}{i_{0z}} + 2{,}3 \frac{RT}{nF} \log \frac{i_L - \vec{i_x} - i_a}{i_L} - \overrightarrow{i_x} K_r$$

III. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

En collaboration avec Mlle E. Beaufils [1] nous avons fait une étude des caractéristiques de polarisation du cuivre dans l'acide phosphorique; nous utilisons un montage potentiostatique qui permet d'imposer une tension déterminée entre l'électrode de cuivre et l'électrode de référence au calomel. Nous avons essayé de mettre ces résultats expérimentaux sous la forme des diagrammes de Stern [2].

Dans le cas de la polarisation du cuivre dans l'acide phosphorique, nous avons deux réactions simultanées :

$$H \rightleftarrows H^+ + e$$

$$Cu \rightleftarrows Cu^{++} + 2e$$

Mais nous pouvons seulement déterminer le potentiel de corrosion du cuivre dans cette solution. Le point d'intersection des asymptotes aux deux branches de la courbe $\eta_i = \log I$ détermine le potentiel de corrosion du cuivre (*fig.* 3).

η_i mV	I μA	$\log_{10}$ I
90	80	1,90
60	65	1,69
0	40	1,60
− 30	0	
− 60	45	1,65
+ 90	350	2,54
+ 120	2 200	3,34
+ 135	2 520	3,39
+ 180	2 500	3,39

Nous pouvons déterminer :

$$E_{\text{équil.}} = + 30 \text{ mV}$$

$$E_{\text{corr.}} = + 50 \text{ mV}$$

et :

$$I_{\text{corr.}} = 25 \text{ μA}$$

la pente β' de la droite :

$$\eta_i = -\beta' \log \frac{\vec{i}_z}{i_{0z}} \qquad \beta' = 550 \text{ mV}$$

la pente β de la droite :

$$\eta_i = \beta \log \frac{\overleftarrow{i}_m}{i_{0m}} \qquad \beta = 37 \text{ mV}$$

Pour les différentes surtensions anodiques mesurées, nous déterminons, à partir du diagramme, le courant anodique et le courant cathodique.

mV	$\log_{10}$ I_a	I_a	$\log_{10}$ I_c	I_c	$\frac{I_a}{I_c}$
120	3,34	2 200	1,12	13	170
110	3,04	2 000	1,14	14	143
100	2,76	580	1,22	16	36
80	2,22	165	1,26	18	9
60	1,68	48	1,36	23	2
40	1,14	14	1,24	38	

Essayons d'analyser les différentes parties du diagramme de surtension anodique du cuivre. A partir de 120 mV la courbe présente un palier qui est dû à l'effet de polarisation de concentration et à l'effet de résistance de l'électrolyte. Le courant extérieur anodique est :

$$\overleftarrow{i_x} \quad (\overleftarrow{i_z} + \overleftarrow{i_m}) \quad (\overrightarrow{i_z} + \overrightarrow{i_m})$$

Fig. 3. — Caractéristique de surtension d'une électrode de cuivre dans H_3PO_4 (87 %)

au cours de la polarisation anodique du cuivre, la réduction des ions H+ de la solution acide provoque un courant de sens inverse :

$$i_H \quad \overleftarrow{i_z} \quad \overleftarrow{i_z}$$

le courant extérieur est :

$$\overleftarrow{i_x} \quad \overleftarrow{i_m} \quad \overrightarrow{i_m} \quad i_H$$

d'où nous pouvons écrire la surtension :

$$\eta = \beta \log \frac{\overleftarrow{i_m}}{i_{0m}} = \beta \log \frac{\overleftarrow{i_x} + \overrightarrow{i_m} + i_H}{i_{0m}}$$

En tenant compte de la polarisation de concentration et de l'effet de résistance de l'électrolyte, la surtension anodique peut s'exprimer sous la forme générale :

$$\eta = \beta \log \frac{\overleftarrow{i_x} + \overrightarrow{i_m} + i_H}{i_{0m}} + 2{,}3 \frac{RT}{nF} \log \frac{i_L - \overleftarrow{i_x}}{i_L} + \overleftarrow{i_x} K_r$$

1. — **Pour 30 mV $< \eta <$ 50 mV.**

Les courants $\overleftarrow{i_x}$, $\overrightarrow{i_m}$ et i_H sont du même ordre de grandeur, et très faibles devant le courant i_L. Le deuxième et le troisième termes sont nuls, $\log \left(1 - \frac{\overleftarrow{i_x}}{i_L}\right) \sim \log 1 = 0$, car $\overleftarrow{i_x}$ est peu différent de 0. La courbe de surtension a un palier, en effet, la somme $(\overleftarrow{i_x} + \overrightarrow{i_m} + i_H)$ est peu différente de 0.

2. — **Pour 50 mV $< \eta <$ 110 mV.**

Les courants $\overrightarrow{i_m}$ et i_H deviennent négligeables devant $\overleftarrow{i_x}$, mais celui-ci est encore très petit devant i_L. Ainsi la surtension peut être assimilée à $\beta \log \frac{\overleftarrow{i_x}}{i_{0m}}$ et nous obtenons une droite de pente $\beta = 37$ mV. Le deuxième et le troisième termes sont encore négligeables.

3. — **Pour 120 mV $< \eta <$ 130 mV.**

La valeur $\overleftarrow{i_x}$ se rapproche de i_L, nous pouvons écrire :

$$\overleftarrow{i_x} \quad i_L - \varepsilon$$

La surtension est alors de la forme :

$$\eta = \beta \log \frac{\overleftarrow{i_x}}{i_{0m}} + 2{,}3 \frac{RT}{nF} \log \frac{\varepsilon}{i_L}$$

$\frac{\varepsilon}{i_L} < 1$, le deuxième terme est négatif, la surtension est la somme de deux termes, l'un positif, l'autre négatif : le terme $\beta \log \frac{\overleftarrow{i_x}}{i_{0m}}$ est positif et augmente avec $\overleftarrow{i_x}$, le terme $2{,}3 \frac{RT}{nF} \log \frac{\varepsilon}{i_L}$ est négatif et augmente, en valeur absolue avec $\overleftarrow{i_x}$. Ceci explique la courbure de la caractéristique de surtension entre 120 mV et 130 mV.

4. — **Pour $\eta > 130$ mV.**

Le terme négatif de la surtension $2{,}3\,\frac{RT}{nF}\log\frac{\varepsilon}{i_L}$ compense les deux autres termes positifs $\beta \log \frac{\overleftarrow{i_x}}{i_{0m}}$ et $\overleftarrow{i_x}\,K$. Le terme $2{,}3\,\frac{RT}{nF}\log\frac{\varepsilon}{i_L}$ varie de 0 à $-\infty$, quand $\overleftarrow{i_x}$ augmente de 0 à i_L.

D'autre part, en utilisant une électrode de cuivre, marquée de ^{64}Cu, nous avons pu déterminer que pour des tensions anodiques supérieures à 110 mV, la seule réaction électrochimique est la dissolution du cuivre à la valence 2.

Dans le cas de la polarisation du cuivre dans l'acide phosphorique, la courbe de la surtension anodique en fonction du logarithme du courant ne permet d'analyser le mécanisme des réactions électrochimiques que pour des surtensions anodiques inférieures à 110 mV. Pour des tensions anodiques correspondant au palier de la courbe courant-tension, la dissolution de l'électrode est sélective et nous observons un aplanissement de la surface anodique qui entraîne le polissage.

Les courbes de surtension, qui servent à déterminer les vitesses des différentes réactions électrochimiques simultanées, ne permettent pas d'étudier le mécanisme du polissage anodique. Dans le chapitre II, nous allons étudier plus particulièrement, l'aplanissement de l'anode, polarisée à une tension correspondant au palier de la courbe courant tension.

Chapitre II

DONNÉES THÉORIQUES SUR LA DIFFUSION AU COURS DU POLISSAGE ANODIQUE DU CUIVRE

Depuis sa découverte par P. A. Jacquet [3], le polissage anodique du cuivre dans l'acide phosphorique est très étudié dans la littérature. Certains auteurs se sont attachés à déterminer quel est le phénomène de diffusion qui limite le courant sur le

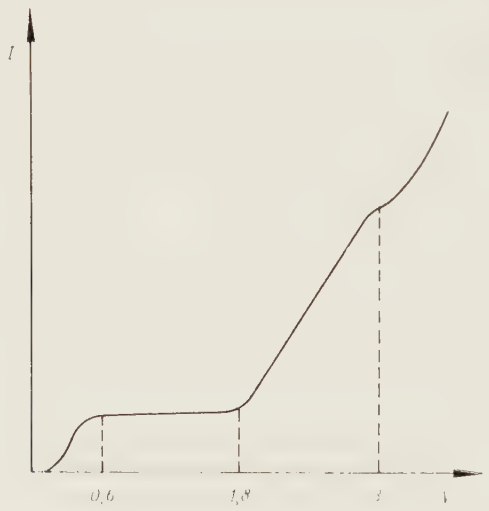


Fig. 4. — Courbe I-V

palier de la courbe courant tension. D'autres, plus récemment, ont essayé de déterminer dans quelles conditions, l'aplanissement de la surface anodique est lié à la diffusion.

En utilisant une cellule d'électrolyse, à électrodes asymétriques : petite électrode de cuivre et cathode de platine de superficie dix à cent fois plus grande, la tension V aux bornes de la cellule est très proche de la tension anodique du cuivre, et nous pouvons assimiler la courbe I-V à la courbe de polarisation de l'électrode de cuivre. La *figure* 4 représente la courbe I-V, qui est caractérisée par un palier de l'intensité pour les tensions comprises entre 0,6 V et 1,8 V. De plus cette courbe présente un point d'inflexion vers 3 V.

Si l'électrode de cuivre est polarisée à une tension correspondant au palier, en enregistrant les variations du courant en fonction du temps, nous constatons que celui-ci n'atteint pas instantanément sa valeur d'équilibre I_{lim}, mais peut décroître dans un rapport I_{init}/I_{lim} égal à 10 (*fig.* 5).

Les variations de I en fonction du temps ont la même allure que les variations de la vitesse, dans les phénomènes de diffusion. W. Elmore et J. Edwards étudient la décroissance du courant en fonction du temps, jusqu'à la valeur I_{lim} :

(1) $$I = \sqrt{\frac{D}{\text{temps}}} (C - C_0)$$

I : intensité du courant au temps t;

D : coefficient de diffusion de l'espèce qui diffuse;

C : concentration de l'espèce qui diffuse;

C_0 : concentration, à l'équilibre, de l'espèce qui diffuse.

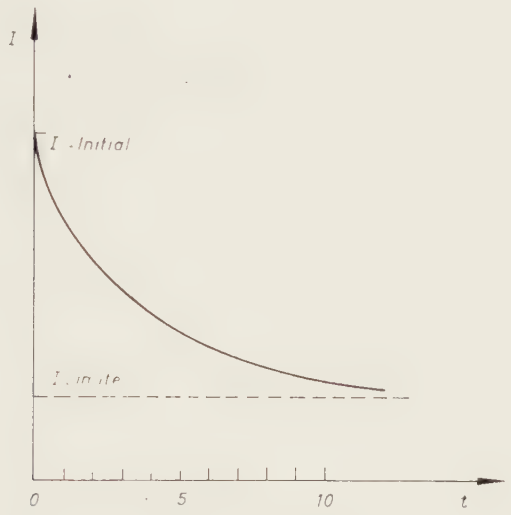


Fig. 5. — Courbe I-temps

Hickling, Fric, Higgins et Lorking appliquent les lois de diffusion, à l'équilibre, ils assimilent la densité de courant limite I_{lim}/cm^2 à la vitesse de diffusion, en supposant que les espèces chimiques, en solution, suivent la loi de Fick :

(2) $$I_{lim}/cm^2 = - FZD \frac{\partial C}{\partial x}$$

C : concentration de l'espèce qui diffuse;

x : distance à l'électrode;

F : faraday;

Z : valence de dissolution du métal.

En 1939, W. Elmore [4], le premier, a constaté que dans une solution de concentration donnée, le produit $I\sqrt{t}$ est constant, pendant la décroissance du courant.

Mais il suppose que, pour des solutions de concentrations initiales différentes le produit $I\sqrt{t}$ varie, par suite de la solubilité différente du cuivre dans ces solutions, et il en conclut que le phénomène est réglé par la diffusion des ions cuivre.

En 1953, J. Edwards [5] reprend systématiquement ces expériences, il introduit dans l'équation, le coefficient de viscosité η de la solution, qui varie fortement avec la concentration. En effet, le coefficient de diffusion D est relié à η par la loi Stokes-Einstein :

$$D = \frac{RT}{6\pi r \eta n}$$

A température constante, pour un ion ou une molécule de rayon r, D est proportionnel à $1/\eta$. La relation qui relie l'intensité du courant à la concentration C de l'espèce qui diffuse, est :

$$I\sqrt{t\eta} = kC$$

J. Edwards constate que, pour des concentrations en cuivre, variant de 5 à 85 g/l dans une solution H_3PO_4 (50 %), le rapport $I\sqrt{\eta t}$ reste constant (1,19 à 1,29). Ce résultat semble prouver que le polissage n'est pas déterminé uniquement par la diffusion des ions Cu^{++}.

Par contre, le produit $I\sqrt{\eta t}$ varie avec la concentration de l'acide. Nous avons repris les données d'Edwards :

CONCENTRATION ACIDE	$I\sqrt{\eta t}$	CONCENTRATION EAU
40 %	1,37	60 %
50 %	1,29	50 %
60 %	1,20	40 %
70 %	1,11	30 %
80 %	0,98	20 %
90 %	0,91	10 %
100 %	0,82	0 %

En traçant la courbe $I\sqrt{\eta t}$ en fonction de la concentration en eau de la solution, nous avons obtenu une droite de pente positive (*fig.* 6) :

$$I\sqrt{\eta t} = k\mathrm{C}\ \mathrm{eau}$$

D'après ces résultats, le polissage anodique semble être réglé par une diffusion simultanée de l'eau de la région anodique vers la solution et des ions phosphoriques de la solution vers l'électrode.

Hickling, Fric et Higgins [6] ont fait des expériences analogues à celles d'Edwards, le premier stade dans la dissolution anodique d'un métal est l'extraction des électrons de la surface, et le passage des cations du réseau métallique dans la solution; ces ions s'éloignent de l'anode par migration, mais dans les conditions du

polissage, l'absence de dégagement gazeux simultané et la viscosité de la solution rendent la migration très faible. Les ions métalliques s'accumulent à la surface de l'électrode, avec les anions correspondants de la solution. Quand le gradient de concentration du sel formé est suffisant, la vitesse de diffusion de celui-ci dans la solution devient égale à sa vitesse de formation à la surface de l'anode. La vitesse de diffusion du sel est (*fig.* 7) :

(1) $$\frac{D\,(C_A - C_0)}{\delta}$$

d'où on obtient l'expression de l'intensité :

(2) $$I \quad \frac{ZFD\,(C_A \quad C_0)}{\delta}$$

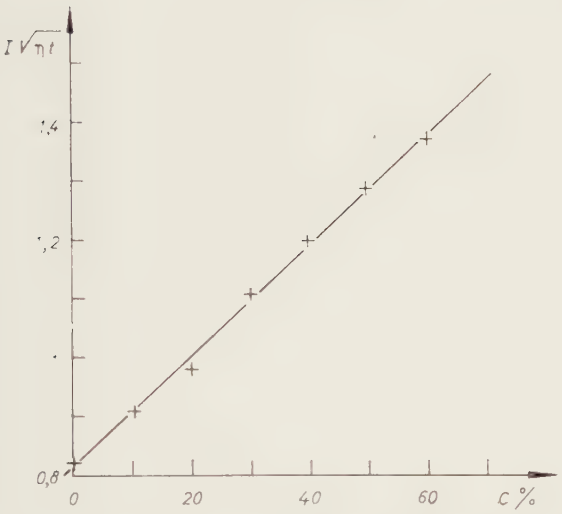


Fig. 6. — Courbe $I\sqrt{\eta_i}\,t = kC$ (J. Edwards)

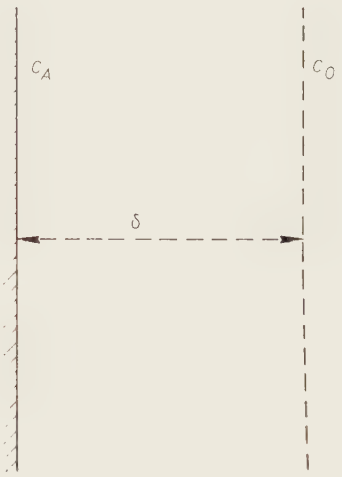


Fig. 7

Le courant limite est atteint quand la concentration du sel à l'électrode est maximale C_s (saturation) :

(3) $$I_{lim} = \frac{ZFD\,(C_s - C_0)}{\delta}$$

Si l'électrolyte initial ne contient pas de sel du métal dissous anodiquement :

(4) $$I_{lim} = \frac{ZFDC_s}{\delta}$$

Z : valence de dissolution du métal;

F : faraday;

D : coefficient de diffusion du sel dans la solution;

δ : épaisseur de la couche anodique;

C : concentration du sel.

En ajoutant du phosphate de cuivre, préparé par dissolution électrolytique du cuivre dans des solutions d'acide phosphorique, les auteurs trouvent une relation approximativement linéaire entre l'intensité du courant limite et le degré de saturation en ions Cu^{++} de la solution (C_0). Ils concluent que le phénomène du polissage est réglé par la diffusion du phosphate de cuivre. Ces résultats semblent en contradiction avec ceux présentés par Edwards. Ces auteurs ont également étudié les variations de I_{lim} en fonction de la concentration des solutions phosphoriques, mais ils ne tiennent pas compte des viscosités très différentes de ces solutions. Cependant, pour des solutions concentrées, jusqu'à 2 M (H_3PO_4), I_{lim} augmente avec la quantité d'eau. Pour des concentrations plus faibles, I_{lim} semble diminuer avec la quantité d'eau, mais alors la solution étant très diluée et par conséquent très peu visqueuse, la couche de diffusion à l'interface métal-électrolyte peut difficilement se former et le polissage n'est pas parfait :

$$I_{lim} \nearrow = k\left(\frac{1}{\eta}\right) \nearrow (C - C_0) \nearrow \text{eau}$$

H_3PO_4 (M/l) .	12	8	4	2	1	0,5	0,1
H_3PO_4 conc. .	75,5 %	57 %	51 %	17,6 %			
Eau (M/l) ...	20,3	32	43,2	49,6	52,8	54,2	54,8
I_{lim}	0,012	0,046	0,132	0,172	0,152	0,095	0,028

Lorking [7] récemment a repris le problème de la diffusion au cours du polissage du cuivre, et a essayé de faire le point.

Deux cas sont possibles :

a) diffusion des cations de l'anode vers la solution;

b) diffusion des groupes, pour solvater les cations, de la solution vers l'anode, on peut envisager dans ces groupes les ions PO_4^{---} et les molécules d'eau. Deux équations sont alors possibles, suivant le cas de diffusion envisagé :

a) diffusion du cation vers la solution :

(1) $$I_{lim} = \frac{ZFD}{\delta}(C_0 - C)$$

b) diffusion des groupes de solvatation du cation, du bain vers l'anode :

(2) $$I_{lim} = \frac{ZFD'}{\delta x}(C'_0 - C')$$

x est le nombre de groupes de solvatation par cation.

L'auteur essaie d'interpréter les résultats des expériences présentées par Hickling et Higgins et pense que le processus est réglé par la diffusion du cation, de la couche anodique vers le bain.

Certains auteurs ont essayé de relier les conditions d'aplanissement de la surface anodique à la caractéristique de polarisation I-V.

Carl WAGNER [8] propose un calcul théorique de l'aplanissement de la surface en relation avec les phénomènes de diffusion. Le processus de polissage électrolytique idéal est caractérisé par un palier de la courbe de polarisation I-V, qui correspond au maximum de diffusion d'un accepteur d'ions métalliques vers l'anode. Pour introduire son calcul, l'auteur suppose que tous les accepteurs à l'anode ont réagi avec les ions métalliques et que leur concentration est plus faible à l'anode que dans le bain. Ce serait alors une diffusion d'accepteurs de la solution vers l'électrode. La surface de l'électrode peut être représentée par une sinusoïde de longueur d'onde a et d'amplitude b (*fig.* 8).

L'équation de la surface est :

(1 *a*) $$y = b \sin \frac{2\pi x}{a}$$

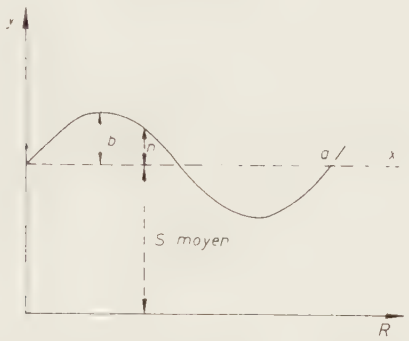


Fig. 8
Représentation de la surface de l'électrode

avec $b \ll a \ll \delta$. δ épaisseur de la couche de diffusion. Si de plus, à l'électrode, la concentration de l'accepteur qui détermine la diffusion est nulle, nous avons :

(1 *b*) $$C = 0$$

En appliquant la loi de diffusion de FICK, nous pouvons écrire :

(2) $$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right]$$

D est le coefficient de diffusion de l'accepteur.

Une solution particulière de l'équation différentielle (2) est :

(3) $$C(x, y) = B \left[y \quad be^{-\frac{2\pi y}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \right]$$

Si $b \ll a$, les conditions aux limites déterminées par les équations (1) sont satisfaites, en effet, en reportant l'expression de la forme de la surface de l'électrode dans l'équation (3), l'exponentielle $e^{\frac{2\pi b}{a} \sin \frac{2\pi x}{a}}$ tend vers 1, si $b/a \to 0$.

En différenciant l'équation (3) par rapport à y, nous obtenons le gradient de concentration de l'accepteur, dans la direction perpendiculaire à l'électrode :

$$\frac{\partial C}{\partial y} = B\left[1 + 2\pi\frac{b}{a}e^{-\frac{2\pi y}{a}}\sin\frac{2\pi x}{a}\right] \tag{4}$$

à une certaine distance de l'électrode $y \gg a$, le gradient de concentration de l'accepteur devient indépendant de x et de y. La constante B est donc la valeur moyenne du gradient de concentration $\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{\text{moyen}}$. Pour $b/a \to 0$, le gradient de concentration de l'accepteur, à la surface est :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{y=b\sin\frac{2\pi x}{a}} = \left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{\text{moyen}}\left[1 + \frac{2\pi b}{a}\sin\frac{2\pi x}{a}\right]$$

Considérons le changement de profil de la surface comme une fonction du temps : soit n la distance d'un point réel de la surface à la surface moyenne, et S_{moyen} la distance de la surface moyenne au plan de référence R à l'intérieur de l'électrode :

$$S = S_{\text{moyen}} + n \tag{6}$$

$$n = b\sin\frac{2\pi x}{a} \tag{7}$$

La diminution de S et de S_{moyen}, par unité de temps, est proportionnelle à la quantité de métal dissous et par conséquent au gradient de concentration de l'accepteur :

$$-\frac{dS}{dt} = C\left[1 + \frac{2\pi b}{a}\sin\frac{2\pi x}{a}\right] \tag{8}$$

La constante C correspond au gradient de concentration moyen :

$$C = -\frac{dS_{\text{moyen}}}{dt} \tag{9}$$

nous avons :

$$-\frac{dS}{dt} = -\left[\frac{dS_{\text{moyen}}}{dt} + \frac{dn}{dt}\right] = -\frac{dS_{\text{moyen}}}{dt}\left[1 + \frac{2\pi b}{a}\sin\frac{2\pi x}{a}\right] \tag{10}$$

d'où :

$$-\frac{dn}{dt} = -\frac{dS_{\text{moyen}}}{dt}\left[\frac{2\pi b}{a}\sin\frac{2\pi x}{a}\right] \tag{11}$$

La diminution de S_{moyen} est égale au déplacement u de la surface moyenne, par rapport à sa position au temps initial :

$$-dS_{\text{moyen}} = du \tag{12}$$

La variation de l'amplitude de la sinusoïde, avec le déplacement de la surface est :

(13) $$-\frac{db}{du} = \frac{2\pi b}{a}$$

d'où nous tirons :

(14) $$b = b_0 e^{-\frac{2\pi u}{a}}$$

où b_0 est l'amplitude de la sinusoïde au temps initial, et b au temps t, après déplacement de la surface moyenne de u. Le déplacement de la surface moyenne est :

(15) $$u = \frac{a}{2\pi} \log \frac{b_0}{b}$$

Le poids de métal dissous par unité de surface est $\frac{p}{S}$, pour un déplacement u de la surface moyenne, ρ étant la densité du métal, nous avons :

(16) $$\frac{p}{S} = u\,\rho = \frac{a\,\rho}{2\pi} \log \frac{b_0}{b}$$

D'après la loi de Faraday, le poids de métal dissous est proportionnel à la quantité d'électricité passée, donc au temps de passage du courant :

(17) $$\frac{a\,\rho}{2\pi} \log \frac{b_0}{b} \sim \frac{Q}{S} = \frac{It}{S}$$

Cette formule est générale, car elle ne nécessite aucune hypothèse particulière sur la nature de l'accepteur d'ions métalliques qui règle le phénomène de diffusion, mais dans les conditions aux limites (1), on suppose que la concentration de l'accepteur est nulle à la surface de l'électrode. Cette expression relie l'intensité du courant au profil initial (a, b_0) et au profil final (a, b) de la surface de l'anode, et à la nature (ρ) de l'électrode.

Depuis 1948, I. Epelboin [9] et ses collaborateurs utilisent le cuurant alternatif pour analyser les phénomènes qui déterminent le polissage électrolytique. En utilisant une cellule asymétrique, la petite électrode A est plus facilement polarisée que la grande électrode C, et le potentiel de l'électrode C ne varie pas au cours de la polarisation de l'électrode A. Les variations des tensions continue et alternative V et v, que l'on relève entre les deux électrodes, sont les sommes des variations du potentiel de l'électrode A et des variations de la chute de potentiel due à la résistance R_e que l'électrolyte oppose au passage des courants I et i. La résistance R_e est principalement concentrée au voisinage de la petite électrode A, dont la capacité C croît avec la superficie S de l'interface métal-électrolyte. En assimilant l'interface à une surface équipotentielle, on peut écrire :

(1) $$R_e = \frac{\rho}{1\pi C}$$

ρ est la résistivité de l'électrolyte, très supérieure à celle de l'électrode. La couche d'ions absorbés sur l'électrode entraîne la formation d'une capacité :

$$C_d = \frac{S\,\varepsilon}{4\,\pi\,e} \tag{2}$$

La valeur de C_d dépend de la constante diélectrique ε et de l'épaisseur e de la couche d'ions adsorbés; elle est proportionnelle à la superficie de l'interface métal-électrolyte, et peut même caractériser l'aplanissement d'une électrode polie électrolytiquement, car le nivellement entraîne une diminution de l'interface S et par conséquent une diminution de C_d.

L'impédance de la grande électrode étant négligeable par suite de sa superficie, celle de la cellule d'électrolyse peut s'écrire, si la capacité de la double couche est la seule considérée :

$$Z = R - \frac{j}{C\,\omega} = R_e - \frac{j}{C_d\,\omega} \tag{3}$$

$$Z = \frac{\rho}{4\,\pi\,C} - \frac{j\,4\,\pi\,e}{S\,\varepsilon\,\omega} \tag{4}$$

Comme C croît avec S, les deux composantes R et $1/C_d\,\omega$ et le module de l'impédance $|Z|$ varient en sens inverse de la superficie S de l'interface.

Dans un certain domaine de fréquences, la tension de polissage est caractérisée par des maximums de Z, R et $1/C\,\omega$, par suite de l'aplanissement de la surface de l'électrode (S minimale).

Par des dosages chimiques et radio-chimiques, nous avons essayé de déterminer quelle était l'espèce qui diffusait, au cours du polissage anodique du cuivre dans l'acide phosphorique.

Par des mesures d'impédance de la cellule de polissage électrolytique, nous avons déterminé à quelle tension avaient lieu les maximums de $|Z|$, R et $1/C\,\omega$.

Chapitre III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SUR LA DIFFUSION AU COURS DU POLISSAGE DU CUIVRE

Nous essayons d'étudier la couche qui se forme à l'interface métal-solution, dans le cas du polissage anodique du cuivre dans l'acide phosphorique concentré. Des dosages chimiques mettent en évidence les variations de concentration de la solution dans le voisinage de l'électrode et dans le bain, ce qui nous conduit à penser que le polissage est réglé par la diffusion simultanée des ions PO_4^{---} de la solution vers l'anode et de l'eau d'hydratation de ces ions de l'électrode vers la solution.

Des dosages radio-chimiques, en utilisant une électrode de cuivre, marqué par du ^{64}Cu, montrent, que dans le domaine de tensions où la dissolution anodique est réglée par la diffusion, 70 % du cuivre dissous reste concentré dans la couche anodique. D'autre part, dès que le processus est réglé par la diffusion, le métal se dissout avec une valence constante, égale à 2.

Des mesures d'impédance de l'électrode de cuivre, au cours même de la polarisation, nous permettent de déterminer la tension d'électrode qui correspond à l'aplanissement maximal de la surface, les variations de l'impédance sont dues à la couche même de diffusion, car les variations de conductibilité de la solution ne sont jamais aussi considérables.

I. — DOSAGES CHIMIQUES DE L'ÉLECTROLYTE

Nous utilisons une anode de cuivre conique, de 1 cm^3 de volume intérieur, afin de faire les prélèvements de l'électrolyte au voisinage immédiat de l'anode. L'extérieur du cylindre dans lequel le cône est creusé, est isolé par du polyéthylène, la cathode est un cylindre d'acier inox de 250 cm^2 de surface (*fig.* 9). L'électrolyte est l'acide H_3PO_4, $d = 1{,}71$, 87 % en poids, 1 080 g/l de P_2O_5.

En polarisant cette cellule d'électrolyse, la tension appliquée aux bornes est localisée à l'anode de cuivre; pour des tensions comprises entre 0,8 V et 1,8 V, l'intérieur du cône anodique est brillant et poli.

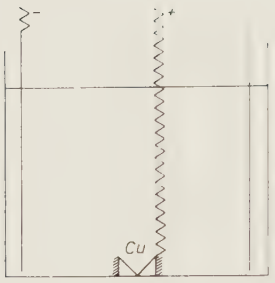


Fig. 9. — Cellule d'électrolyse pour prélèvement

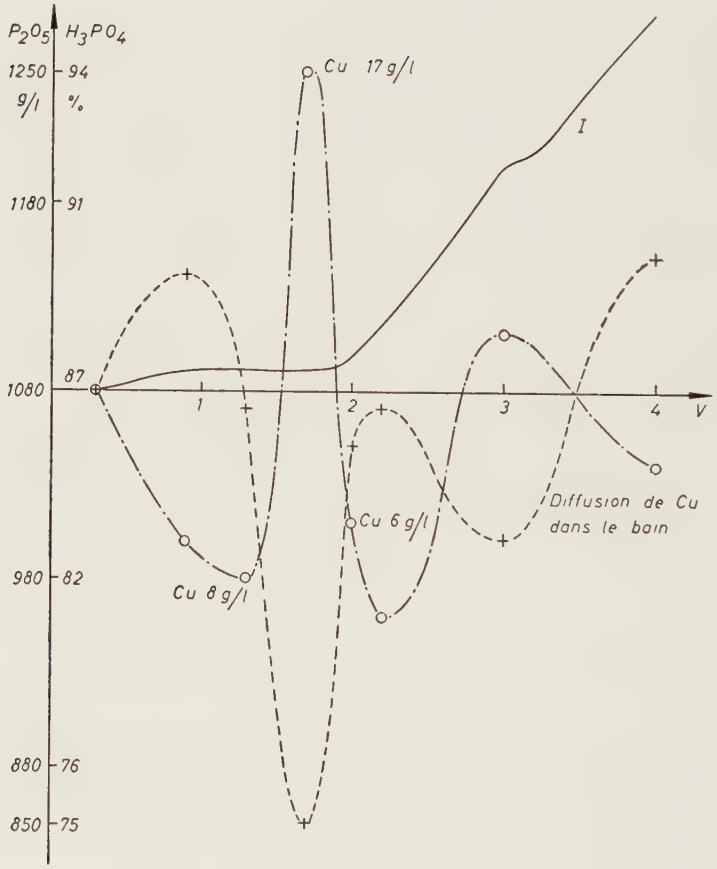


Fig. 10. — Courbe de la variation de concentration de P_2O_5 en fonction de V dans la région anodique (—·—·) et dans le bain (- - - - - -)

Nous faisons des prélèvements de 1 cm^3, simultanément dans le cône anodique et dans le bain, sans interrompre le courant. Le cuivre est dosé par iodométrie [9], Cu^{++} oxyde les iodures par suite de la formation d'iodure cuivreux peu soluble :

$$2\,Cu^{++} + 4\,I^- \rightarrow 2\,CuI\downarrow + I_2$$

l'iode libéré est titré par un thiosulfate, en présence d'empois d'amidon.

L'acide phosphorique est dosé par acidimétrie, les trois constantes d'acidité de H_3PO_4 sont $pK_3 = 2{,}1$, $pK_2 = 7{,}2$, $pK_1 = 12$, le premier point équivalent est déterminé au moyen de vert de bromocrésol (pH 4,3) (1).

Nous constatons que :

a) suivant les conditions de polarisation de la cellule, la concentration en P_2O_5 varie dans la région anodique et dans le bain;

b) les variations de concentration de P_2O_5 dans la région anodique et dans le bain sont en sens inverse (*fig.* 10).

Dans le domaine de tensions correspondant au palier de la courbe I-V : 0,8 V à 1,8 V, nous remarquons que la concentration en P_2O_5 augmente considérablement dans la région anodique et diminue dans le bain.

	RÉGION ANODIQUE	SOLUTION INITIALE	BAIN
1,7 V	1 250 g/l P_2O_5 94 % H_3PO_4	1 080 g/l P_2O_5 87 % H_3PO_4	850 g/l P_2O_5 75 % H_3PO_4

Par contre le cuivre dissous reste localisé dans la région anodique. Pour la tension de polissage 1,7 V, la couche anodique est pratiquement anhydre et très riche en ions Cu^{++}. A 3 V, la courbe de polarisation I-V présente un point d'inflexion, et nous notons également, malgré un faible dégagement gazeux, une augmentation de la concentration de P_2O_5 dans la région anodique.

	RÉGION ANODIQUE	SOLUTION INITIALE	BAIN
3 V	1 110 g/l P_2O_5	1 080 g/l P_2O_5	1 000 g/l P_2O_5

Pour des tensions supérieures à 3 V, le bain est plus concentré en ions P_2O_5 que la solution initiale, car en plus de la dissolution de l'anode, l'eau de l'électrolyte est décomposée aux électrodes. Le cuivre dissous entraîné par le dégagement gazeux diffuse dans le bain. Les écarts maximaux de concentration entre la région anodique et le bain sont obtenus pour 1,7 V et 3 V. Ces mesures mettent en évidence un déséquilibre de concentration entre les différentes parties de la solution d'électrolyse.

(1) Les analyses ont été faites à l'École Supérieure de Physique et Chimie de Paris; nous remercions M. le Professeur G. Charlot qui a eu l'obligeance de les confier à M. Saulnier.

Le palier et le point d'inflexion de la caractéristique de polarisation I-V semblent être dus à la diffusion simultanée des ions PO_4^{---} vers l'anode et des molécules d'eau de la région anodique vers le bain. D'autre part, les traces d'ions Cu^{++} dans le bain ne sont décelées, par dosages chimiques, que pour des tensions supérieures à 2 V, le Cu^{++} est alors entraîné par le dégagement gazeux.

II. — DOSAGES DU CUIVRE DANS LA SOLUTION EN UTILISANT LE CUIVRE MARQUÉ DE ^{64}Cu

Au moyen de cuivre marqué de ^{64}Cu, on étudie la diffusion du cuivre dans la solution d'électrolyse H_3PO_4 ($d = 1{,}61$). On utilise du cuivre très pur afin d'éliminer les impuretés dont le rayonnement pourrait masquer celui du cuivre. Cuivre Mathey Jonhson :

Fe 2×10^{-6}, Si 2×10^{-6}, Ag $2 \cdot 10^{-6}$, Pb $1 \cdot 10^{-6}$

Ca Mg Mn Ni $\cdot$ $1 \cdot 10^{-6}$

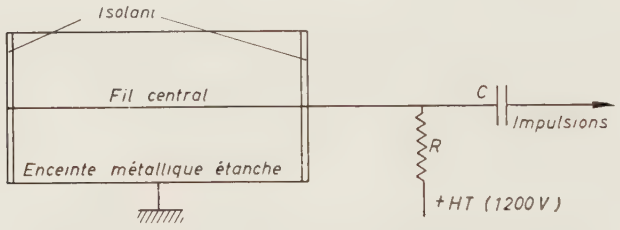


Fig. 11. — Schéma de principe d'un compteur Geiger-Muller

Après chauffage d'une demi-heure à 800° dans l'hydrogène, un examen métallographique n'indique aucun signe de la présence d'oxygène dans l'échantillon. Celui-ci se présente sous la forme d'un fil de 1 mm de diamètre, sur 5 cm de long; il a été irradié une semaine dans une pile du C.E.A. Le ^{64}Cu est principalement un émetteur β et sa période est 12,8 h. Les mesures d'activité des solutions où l'échantillon est dissout, ont été faites dans les 48 h après la sortie du cuivre de l'irradiation.

1. — Appareillage de détection des rayonnements β.

Étant donné qu'il est seulement nécessaire de mesurer l'activité des solutions contenant du cuivre marqué dissous, nous avons utilisé un compteur Geiger-Muller, la *figure* 11 représente le schéma de principe d'un tel compteur.

a) Le compteur est constitué par une chambre remplie, en général, par un gaz rare tel que l'argon ou le krypton, contenant une certaine proportion d'alcool ou d'halogène dont nous verrons le rôle plus loin. Cette chambre est traversée par un fil, porté à une haute tension positive par rapport aux parois.

Une particule ionisante, telle qu'un électron dans le cas présent, en traversant cette chambre va créer un certain nombre de paires d'ions le long de sa trajectoire. Dans un gaz monoatomique comme l'argon ou le krypton, ces paires d'ions seront, d'une part, des ions positifs et, d'autre part, des électrons. Les ions positifs se dirigent vers les parois et les électrons vers le fil central du compteur. Par suite de la disposition cylindrique des électrodes, le champ électrique devient de plus en plus important au fur et à mesure que les électrons se rapprochent du fil central. Le champ électrique a une valeur telle que les électrons y subissent une accélération suffisante pour qu'ils soient à leur tour susceptibles d'exciter et d'ioniser le gaz. Il y a création d'électrons secondaires qui produisent un phénomène désigné sous le nom d'avalanche, cette avalanche n'est pas seulement radiale, mais une sorte de décharge se propage le long du fil, on dit que le fil brûle. Le nombre d'électrons collectés par un semblable processus est très grand et est à peu près indépendant du nombre d'électrons primaires formés par ionisation dans le compteur. Nous aurons donc, dans ces conditions de champ électrique, un appareil qui permettra de compter les particules ionisantes qui y pénètrent, sans toutefois pouvoir mesurer leur énergie.

b) Role de l'alcool ou des halogènes.

Dans l'appareil rempli seulement d'un gaz rare, le processus d'avalanche est entretenu car un ion positif revenant vers la cathode avec assez d'énergie peut y arracher un électron qui engendre une nouvelle avalanche. Pour couper la décharge, il faut : ou abaisser la tension appliquée au fil pendant un certain temps, ou utiliser un deuxième gaz, appelé gaz autocoupeur, mélangé au premier. Ce deuxième gaz doit posséder deux propriétés : avoir des niveaux d'ionisation et d'excitation inférieurs à ceux du gaz principal, et pouvoir se dissocier facilement afin de transformer l'énergie cinétique en énergie chimique. Une molécule de Cl, par exemple, peut facilement s'ioniser et se dissocier, de plus la dissociation est réversible alors que dans le cas de l'alcool elle est irréversible et le compteur dans ce dernier cas ne se régénère pas, il ne peut enregistrer qu'un nombre limité de particules avant d'être inutilisable.

c) Impulsions fournies par un compteur Geiger-Muller.

Les impulsions sont produites par collection des électrons par le fil central, par suite de la vitesse de dérive des électrons, ce temps de collection est d'environ 1 μs, mais les ions positifs qui ont une vitesse de dérive beaucoup plus faible seront collectés au bout de quelques centaines de microsecondes. Les charges positives forment une gaine autour du fil conducteur et abaissent le potentiel autour de celui-ci, de sorte qu'une particule ionisante, entrant dans le compteur n'entraîne pas le processus d'avalanche; pendant un certain temps, « temps mort » après chaque impulsion, le compteur ne peut pas en enregistrer une autre. Le temps mort du compteur est, en général, de l'ordre de 10^{-4} s. Ensuite le champ électrique tend à reprendre sa valeur initiale et le passage d'une nouvelle particule donne une impulsion dont l'amplitude tend à se rapprocher de l'amplitude normale. C'est donc au bout d'un temps assez long que le compteur est revenu dans son état initial. Le temps de résolution du compteur est le temps minimal séparant deux impulsions dont l'amplitude est suffisante pour déclencher les dispositifs de comptage, ce temps de résolution τ est, en général, voisin du temps mort (*fig.* 12).

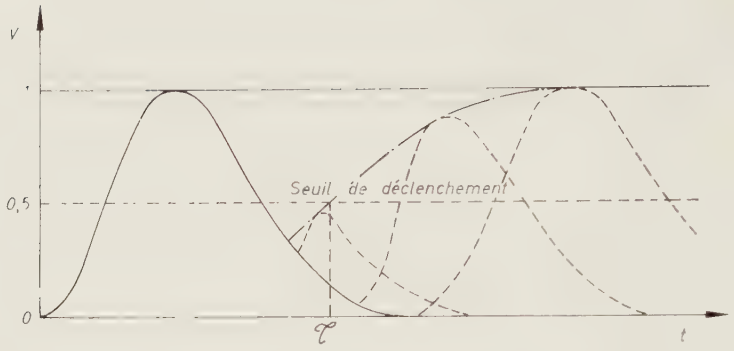


Fig. 12. — Exemples d'impulsions arrivant à des intervalles de temps variables après une première impulsion

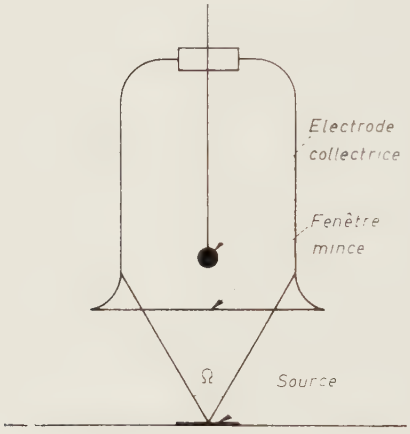


Fig. 13. — Compteur cloche à fenêtre en bout

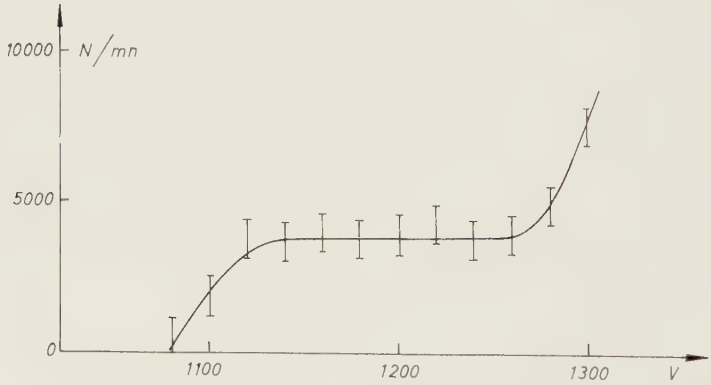


Fig. 14. — Courbe de la variation du nombre d'impulsions en fonction de la tension V

d) Appareillage utilisé.

Nous avons utilisé un compteur cloche à fenêtre en bout, ce compteur fragile, par suite de sa fenêtre mince, présente l'avantage de permettre une meilleure définition de l'angle solide, sous lequel on voit le compteur de la source (*fig.* 13). Nous avons commencé par rechercher les valeurs des tensions nécessaires au bon fonctionnement du compteur et nous avons tracé son palier de fonctionnement.

En plaçant une source radioactive β au voisinage du compteur nous avons tracé la variation du nombre d'impulsions enregistrées en fonction de la différence de potentiel appliquée entre les électrodes (*fig.* 14).

La *figure* 15 nous donne le schéma du dispositif mécanique, utilisé pour étudier l'activité des différentes solutions.

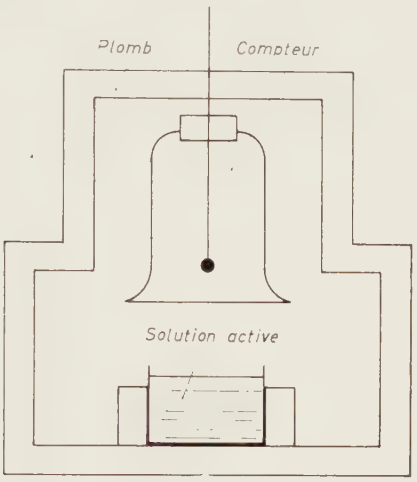


Fig. 15. — Schéma du dispositif mécanique

2. — **Montage pour l'électrolyse.**

Le bécher qui constitue la cellule d'électrolyse contient 50 cm³ d'acide phosphorique (d = 1,61), pur pour analyse, il est maintenu à 20° C. L'anode, l'échantillon de cuivre irradié, est fixée par une pince à une plaque de plexiglas, ainsi que la cathode de platine. La plaque de plexiglas qui soutient les deux électrodes peut se déplacer verticalement au moyen d'une crémaillère qui permet la manipulation à distance et l'introduction des électrodes dans les solutions d'électrolyse. L'activité initiale de l'échantillon de cuivre est d'environ 20 à 30 millicuries, et il est nécessaire de manipuler derrière un écran de briques de plomb.

Nous nous sommes assurés de la reproductibilité des comptages, un bécher sorti de l'enceinte de plomb, puis remis en place, donne le même nombre d'impulsions, aux erreurs statistiques près. D'autre part, en agitant entre deux mesures d'activité, l'un de ces béchers avec un agitateur à ultra-sons, nous avons vérifié que la répartition de l'activité était uniforme au moment des comptages.

Nous avons mesuré le temps mis pour un comptage de 10 000 impulsions, afin d'avoir une précision statistique constante, pour les solutions plus faibles, afin d'éviter

les comptages trop longs, nous avons dû mesurer le temps de comptage de 1 000 impulsions. De façon à unifier les résultats des mesures, nous nous ramenons à un même temps initial, en tenant compte de la décroissance de l'activité du ^{64}Cu. Nous avons d'ailleurs vérifié à l'aide d'un bécher témoin que cette décroissance avait bien comme période 12,8 h; ceci nous permet de penser qu'il n'y a pas d'impuretés dans les solutions, faussant nos comptages. Nous avons également mesuré l'activité d'un bécher vide, puis rempli d'acide phosphorique, sans métal dissous, cette activité correspond à 12 coups/mn, ce qui est le bruit de fond du compteur, l'activité mesurée dans les autres cas provient donc uniquement du cuivre dissous dans la solution.

Nous n'avons pas eu à faire de correction, par suite du temps de résolution de notre compteur, car notre vitesse de comptage maximale est de 12 000 coups/mn.

Ces mesures nous ont permis de faire deux types d'expériences électrochimiques, nous avons déterminé, d'une part, la proportion entre la quantité de cuivre qui diffuse dans la solution et la quantité de cuivre qui reste dans la couche anodique au cours du polissage; d'autre part, en utilisant les renseignements que donnent les diagrammes de Stern (chap. I), nous avons pu fixer la tension anodique minimum qui correspond à la dissolution du cuivre à la valence 2.

3. — **Diffusion du cuivre dans la solution d'électrolyse.**

Dans les conditions de polissage anodique (0,7 à 1,5 V), après un électrolyse de 9 mn, l'intensité limite I_{lim} est atteinte et la couche visqueuse qui entoure l'anode est formée; en sortant rapidement l'électrode de la solution, la couche bleue reste fixée à celle-ci. Nous plongeons immédiatement l'électrode dans un bécher de solution pure, afin d'y dissoudre lentement la couche visqueuse qui entourait l'anode pendant le polissage. Nous pouvons alors mesurer respectivement l'activité du bécher où a lieu le polissage et celle du bécher où la couche anodique a été dissoute (le cuivre ne se dissout pas sans courant dans l'acide phosphorique et l'activité de ce bécher est due uniquement au cuivre de la couche anodique). Nous déterminons ainsi la proportion entre la quantité de ^{64}Cu resté dans la couche anodique et celle diffusée dans la solution, au cours même de l'électrolyse.

V	ACTIVITÉ BÉCHER ÉLECTROLYSE	ACTIVITÉ BÉCHER COUCHE ANODIQUE	RAPPORT
1,2	6 250 coups/mn	8 120 coups/mn	0,77
1,1	7 050 coups/mn	9 300 coups/mn	0,71
1	6 020 coups/mn	9 750 coups/mn	0,765
0,97	7 320 coups/mn	11 400 coups/mn	0,655
0,72	9 300 coups/mn	12 350 coups/mn	0,76

En supposant que la quantité de ^{64}Cu soit répartie d'une façon homogène dans la masse de l'électrode de cuivre, et que l'activité des solutions soit proportionnelle à la quantité de métal dissous, nous constatons qu'au cours du polissage anodique, plus de 70 % de métal dissous reste concentré dans la couche visqueuse qui entoure l'anode.

Ces résultats complètent les dosages chimiques, en effet, cette méthode est plus sensible, et dans les expériences précédentes, pour les tensions correspondantes, nous ne pouvions pas déceler le cuivre dans les prélèvements faits dans la solution, mais seulement dans ceux faits dans la couche anodique. L'ensemble de ces faits nous font penser que le phénomène de polissage du cuivre, en solution phosphorique, n'est pas réglé par la diffusion des ions cuivre vers la solution, mais plutôt par la diffusion d'anions vers l'électrode et de molécules d'eau vers la solution. Il se forme à l'électrode une couche de diffusion très riche en ions cuivre et en ions phosphates, ce qui confirme l'hypothèse de la couche anhydre [11].

4. — **Tension anodique minimale de dissolution du cuivre bivalent.**

Au laboratoire, M. Froment [12] a fait une étude très complète des valences de dissolution des métaux : pour mesurer les quantités d'électricité, il utilisait un coulomètre à eau acidulée, en série dans le circuit d'électrolyse, et parcouru par le même courant que celui de la cellule, cependant, ce coulomètre assez précis n'est utilisable que pour des intensités supérieures à quelques milliampères; pour mesurer la quantité de métal dissous, il opérait par pesées, avec une balance à 1/100 mg. Dans le cas des polarisations à très faibles intensités de courant, la dissolution devait durer plusieurs heures, afin d'éliminer les erreurs de pesées, mais alors la surface anodique pouvait évoluer. Dans le cas de la dissolution du cuivre, Froment a fait l'étude de la valence de dissolution pour des tensions, aux bornes de la cellule, comprises entre 0,2 et 2 V, il a trouvé que la valence initiale est toujours égale à 2.

Nous avons complété ce travail [13] en utilisant une anode de cuivre très pur, marqué de ^{64}Cu, de période 12,8 h. Au lieu de peser l'échantillon après chaque dissolution, nous mesurons l'activité de la solution électrolytique. Pour des dissolutions, à des tensions inférieures à 500 mV, la durée de la polarisation est de 18 à 27 mn (au lieu de 12 h et plus), pour des tensions supérieures à 500 mV, la dissolution a une durée de 9 mn. Entre chaque mesure, nous polissons l'anode à 1,5 V pendant quelques minutes. La source de courant continu est un potentiostat, la tension aux bornes de la cellule d'électrolyse est mesurée au moyen d'un voltmètre à piles, très sensible. Pour mesurer l'intensité, et, par suite, la quantité d'électricité, nous enregistrons la tension aux bornes d'une résistance étalonnée, en série dans le circuit, nous utilisons un voltmètre enregistreur Varian qui mesure au maximum 10 mV, en jouant sur la valeur de la résistance en série (0,1, 1, 10, 100, 1 000 Ω) nous pouvons enregistrer des courants de 100 mA à 1 μA, nous calculons la quantité d'électricité par intégration graphique.

L'activité des solutions, ramenée à un instant initial, est proportionnelle à la quantité de métal dissous. D'après la loi de Faraday, le rapport du poids de métal dissous P à la quantité d'électricité Q est inversement proportionnel à la valence de dissolution n :

$$P/Q \sim 1/n$$

et par suite, si N est le nombre d'impulsions comptées par minute (compte tenu de la correction de décroissance), nous avons :

$$N/Q \sim 1/n$$

Nous avons fait des mesures pour des tensions, aux bornes de la cellule d'électrolyse, comprises entre 1,5 V et 0,03 V, nous avons constaté que le rapport N/Q reste constant de 1,5 V à 0,25 V, puis augmente brusquement de 0,25 V à 0,03 V (*fig.* 16).

Aux tensions inférieures à 0,25 V, aux bornes de la cellule d'électrolyse (tension anodique 110 mV) le courant enregistré est de quelques microampères : le courant extérieur mesuré est la différence entre le courant anodique qui provoque la dissolution

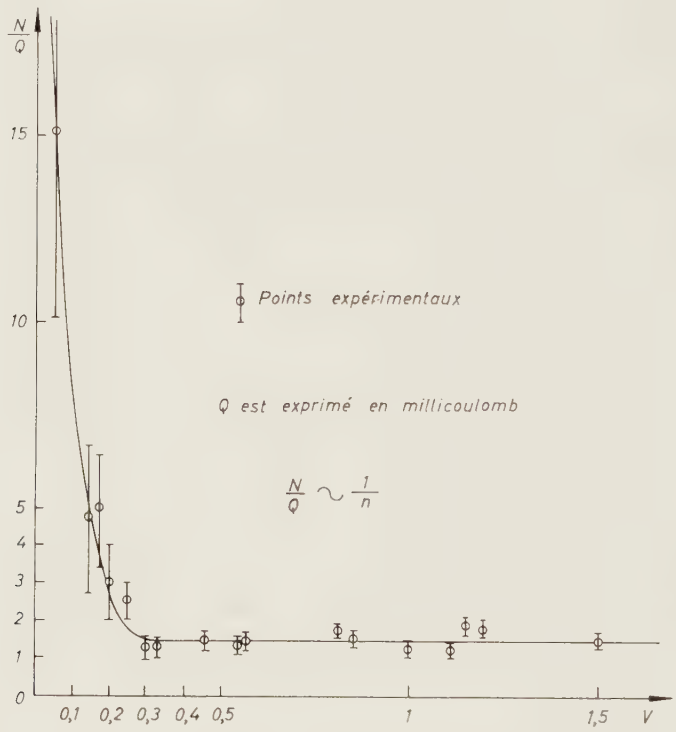


Fig. 16. — Courbe de variation N/Q en fonction de V

et le courant cathodique. D'après les diagrammes de surtension du cuivre (*fig.* 3) en dessous de 100 mV, il n'est plus possible de négliger le courant cathodique I_c devant le courant anodique I_a ($I_a/I_c \neq 100$) le courant extérieur mesuré est inférieur au courant qui provoque la dissolution :

$$I = I_a - I_c$$

Par contre, l'activité de la solution est toujours proportionnelle à la quantité de métal dissous dans la solution, le rapport $N/Q = Q_a - Q_c$ est supérieur à N/Q_a, et n'est plus inversement proportionnel à la valence de dissolution.

Pour des surtensions anodiques supérieures à 110 mV, la réaction à l'électrode est contrôlée par un phénomène de diffusion, la valence de dissolution du cuivre dans

l'acide phosphorique est constante et égale à 2. Pour des surtensions anodiques inférieures à 100 mV, les deux réactions électrochimiques :

$$H^+ + e \rightarrow H \qquad \text{et} \qquad Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e$$

ont lieu simultanément et nous avons pu déterminer précédemment le potentiel de corrosion du cuivre dans l'acide phosphorique : $E_{corr} = 50$ mV.

Les dosages chimiques de la solution, au cours du polissage anodique du cuivre, ont mis en évidence l'importance du transfert de l'eau. D'autre part, les mesures au moyen de cuivre marqué, montrent que le processus de polissage n'est pas réglé par la diffusion des ions métalliques et que le cuivre se dissout seulement à la valence 2, dès que le phénomène à l'électrode est réglé par la diffusion.

III. - IMPÉDANCE D'UNE ÉLECTRODE DE CUIVRE POLARISÉE

En superposant un courant alternatif, de faible intensité, au courant continu d'électrolyse, nous pouvons déterminer l'impédance Z, à différentes fréquences, de la cellule d'électrolyse, en fonction des conditions de polarisation de celle-ci en courant continu.

En collaboration avec G. Loric [14], nous avons utilisé un dispositif qui nous permet de mesurer la valeur absolue du module de l'impédance Z et l'angle de phase φ entre la tension alternative aux bornes de la cellule d'électrolyse et la tension aux bornes d'une résistance pure, parcourue par le même courant alternatif. Les relations $R = Z \cos \varphi$ et $G = Z \sin \varphi$ permettent de déterminer les composantes réelle et imaginaire de l'impédance Z de la cellule d'électrolyse, en fonction des conditions de polarisation continue. Dans le cas d'électrolyse en solution très concentrée, l'impédance Z varie beaucoup en fonction de la fréquence du courant alternatif superposé et en fonction de la tension continue de polarisation, nous avons étudié les variations R et G en fonction de ces deux variables.

1. — Principe.

On superpose au courant continu d'électrolyse un courant alternatif, fourni par un oscillateur G, placé aux bornes de la cellule. Pour assurer l'indépendance des circuits de courant alternatif et de courant continu, on introduit dans le circuit alternatif une capacité qui bloque le courant continu et dans le circuit continu un filtre qui coupe le courant alternatif (*fig.* 17).

Afin de ne pas perturber les phénomènes aux électrodes, l'intensité du courant alternatif superposé doit être maintenue constante et faible devant l'intensité du courant continu; on place à cet effet une grande résistance dans le circuit alternatif, les variations de l'impédance de la cellule n'ont pas alors d'influence sur l'amplitude du courant alternatif qui reste pratiquement constante. Les variations du module de l'impédance de la cellule sont proportionnelles aux variations de la tension alternative aux bornes de celle-ci et peuvent être mesurées avec un voltmètre :

$$V_\alpha = Zi_\alpha$$

2. — **Montage.**

Le dispositif de mesure comprend deux circuits électriques, l'un en courant alternatif et l'autre en courant continu, avec la cellule d'électrolyse dans une partie commune.

a) Circuit du courant continu.

Celui-ci est classique : il comprend une source de courant continu 110 V branchée aux bornes d'un potentiomètre diviseur de tension. La tension continue, aux bornes de la cellule d'électrolyse est mesurée au moyen d'un voltmètre électronique d'impédance d'entrée très grande 10^{14} Ω, car il est nécessaire pour la mesure de l'impédance de la cellule que l'impédance du circuit, en parallèle soit infinie devant l'impédance à mesurer, l'intensité du courant continu est lue sur un ampèremètre, en série dans le circuit. Nous utilisons un filtre en T, valable jusqu'à quelques hertz, et comprenant deux selfs de

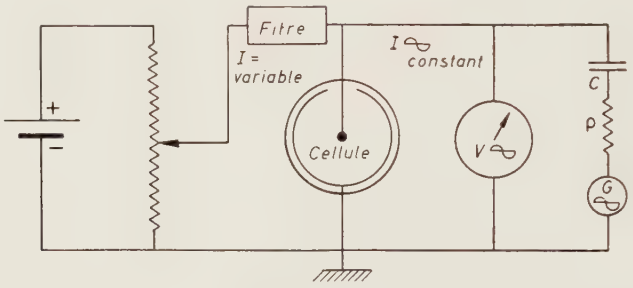


Fig. 17. — Principe de la superposition du courant alternatif au courant continu d'électrolyse

200 H et de 150 H et une capacité de 100 μF. Ce filtre a, d'une part, une forte impédance en courant alternatif et, d'autre part, une résistance de quelques centaines d'ohms en courant continu, ce qui perturbe peu la caractéristique de polarisation de la cellule d'électrolyse I-V, mais ce qui arrête le courant alternatif dans le circuit du courant continu. La cellule d'électrolyse comprend une petite électrode de cuivre polarisable et une grande électrode d'acier inox, faiblement polarisable et mise à la masse de l'ensemble du montage (*fig.* 18).

b) Circuit du courant alternatif.

Le circuit alternatif est alimenté par un générateur, à fréquences variables. Le circuit comprend successivement en série :

1° un réducteur de tension variable R_1, de grande résistance devant l'impédance de la cellule d'électrolyse qui permet de maintenir constante l'intensité du courant alternatif, et de l'adapter à l'impédance à mesurer;

2° une capacité de 12 μF qui coupe le courant continu dans ce circuit;

3° une résistance R_2 de 20 k Ω, qui est utilisée dans la mesure du déphasage (la tension aux bornes de R_2 est en phase avec l'intensité du courant alternatif);

4° la cellule d'électrolyse, ou une boîte de résistances étalonnées qui permet par substitution à la cellule d'électrolyse de mesurer le module de l'impédance. En parallèle sur la cellule ou sur la boîte de résistances, un voltmètre alternatif qui permet de déterminer Z puisque :

$$V_\alpha = Zi_\alpha$$

La tension alternative aux bornes de la cellule d'électrolyse est appliquée après amplification au phasemètre (Peekel FB 120).

Le phasemètre permet de déterminer l'angle de phase φ entre la tension aux bornes de la résistance R_2, en phase avec l'intensité, et la tension amplifiée aux bornes de la cellule d'électrolyse. Les tensions d'entrée du phasemètre doivent être comprises

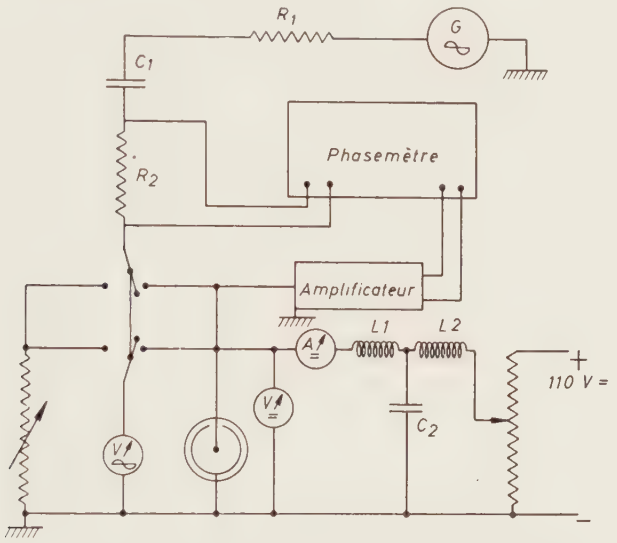


Fig. 18. — Schéma du dispositif pour mesures d'impédance

entre 50 mV et 10 V et sensiblement égales. Le déphasage est connu avec une précision voisine du degré, et le module de l'impédance est connu à 3 % près.

Nous avons également utilisé un impédancemètre à lecture directe, mis au point par M. Boyer [15] et construit par E.L.A.

L'impédance $Z = R + jX$ à mesurer est placée en série avec une résistance r aux bornes d'un générateur BF, à sorties symétriques. L'intensité du courant est la même dans r et dans l'impédance Z, nous avons :

$$V_r = I_\alpha r \qquad \text{et} \qquad V_z = I_\alpha Z$$

Un dispositif de mesure effectuant le rapport V_z/V_r peut être gradué en Z (*fig.* 19).

Le système de mesure comprend donc essentiellement deux amplificateurs dont les impédances d'entrée sont grandes, afin de ne pas perturber les mesures et dont les sorties sont reliées aux enroulements d'un logomètre (ou quotiomètre) qui nous donne la valeur du module de l'impédance. La détermination de l'argument est faite au moyen d'un

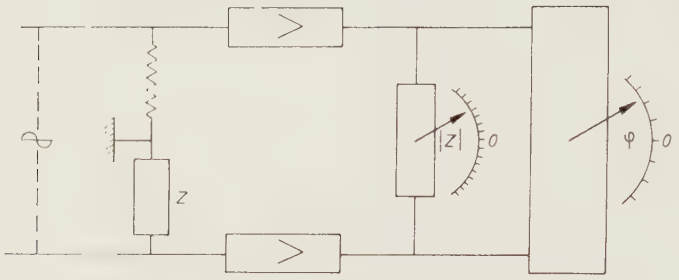


Fig. 19. — Principe de l'impédancemètre à lecture directe

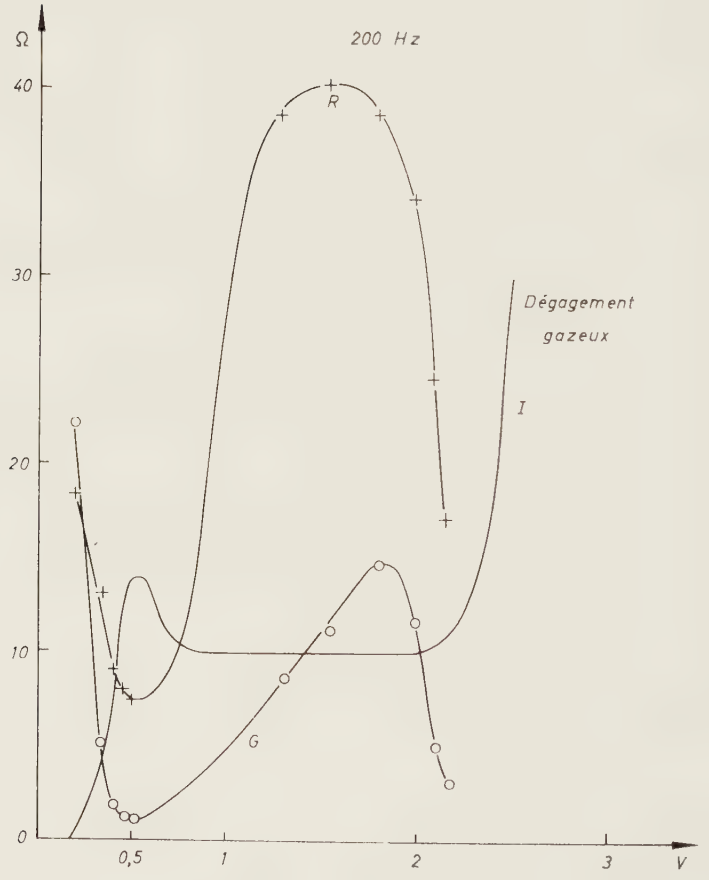


Fig. 20. — Courbes de variation de la partie réelle et imaginaire de l'impédance d'une électrode de cuivre dans H_3PO_4

phasemètre à lecture directe, qui compare la tension aux bornes de la résistance r et celle aux bornes de l'impédance à mesurer. L'angle de phase est donné avec une précision de 1,5 % et la valeur du module de l'impédance est connue avec une précision de 2 %. La précision des mesures est sensiblement la même que lors de l'emploi du dispositif par substitution.

3. — **Mesures.**

Nous avons étudié l'impédance de la cellule, dans le cas du polissage d'une anode de cuivre dans l'acide phosphorique 87 %. La cellule est un bécher de 400 cm³, la cathode est un cylindre d'acier inox de 250 cm² de superficie, l'anode est un cylindre de cuivre de 7 mm de diamètre, recouvert d'une couche de polyéthylène, seule une des bases du cylindre est mise à nu et sert d'anode : 0,38 cm².

a) Étude a tension de polarisation variable.

Ces mesures ont été faites dans un domaine de fréquences s'étendant de 3 Hz à quelques dizaines de kilohertz. En superposant un courant alternatif de fréquence donnée, nous traçons la courbe de polarisation continue et nous relevons les variations de R et de G; avant chaque expérience, l'anode est polie quelques minutes à la tension de 1,8 V, sans superposition du courant alternatif. Quelle que soit la fréquence du courant alternatif superposé, l'allure des courbes de variation de R et de G est la même :

1° pour $V < 0{,}5$ V, c'est-à-dire la tension du début de palier de diffusion, Z, R et G diminuent quand la tension augmente;

2° pour des tensions comprises entre 0,5 V et 2 V (palier de la courbe de polarisation I-V) Z, R et G passent par des maximums pour une tension de 1,8 V. Ces résultats semblent indiquer que cette tension doit correspondre à un aplanissement maximal de l'électrode de cuivre [chap. II (9)];

3° au-dessus de 2 V, Z, R et G diminuent et G est presque nul au-dessus de 2,2 V.

Nous avons représenté sur la *figure* 20 les variations de R et de G à 200 Hz. Nous pouvons dire que les résultats obtenus pour des fréquences inférieures à 50 Hz sont analogues à ceux obtenus pour des fréquences de quelques centaines d'hertz. L'allure des courbes est la même, R et G présentent des maximums à la fin du palier de polissage (1,8 V) quelle que soit la fréquence.

b) Étude a fréquence variable.

Ces mesures ont été faites en polarisant la cellule à une tension donnée que l'on maintient constante pendant la durée de l'expérience, on mesure R et G en faisant varier la fréquence du courant alternatif :

1° *à 0,5 V* R décroît très lentement quand la fréquence augmente : 10 Ω à 50 Hz et 7 Ω à 2 000 Hz, G reste pratiquement stationnaire : 1 Ω;

2° *à 2 V* R et G diminuent tous les deux quand la fréquence augmente, R est égal à 32 Ω à 30 Hz et 14 Ω à 2 000 Hz.

Les mesures de l'impédance de l'électrode de cuivre polarisée peuvent donner des renseignements sur les variations de l'interface métal-électrolyte; nous constatons

que les variations de R et de G sont étroitement liées à la caractéristique de polarisation de l'électrode et de ce fait au phénomène de diffusion qui règle le processus de dissolution du cuivre. Pour des tensions correspondant au palier de polissage (0,5 V à 2 V) R et G passent par des maximums; la couche de diffusion qui se forme à la surface de l'électrode a des propriétés électriques nettement différentes de celles de la solution, car dès que le dégagement gazeux détruit cette couche (au-dessus de 2 V), l'intensité du courant augmente et R et G diminuent. Les variations de l'impédance de la cellule d'électrolyse ne sont pas dues aux variations électriques de la solution, mais aux variations de l'interface métal-solution et à la couche anodique, en effet, les mesures de conductibilité de la solution, au cours même de la polarisation, ne présentent jamais de variations aussi considérables.

IV. — MESURES DE CONDUCTIBILITÉ

Nous avons essayé de suivre les variations de conductibilité de la solution d'électrolyse, au cours même de la polarisation de l'anode de cuivre, pour nous assurer que les variations d'impédance ne sont pas dues à la solution. Nous utilisons un pont de Kolrausch du type P/Q série, nous opérons à 1 000 Hz (*fig.* 21), les solutions sont maintenues à 25° C.

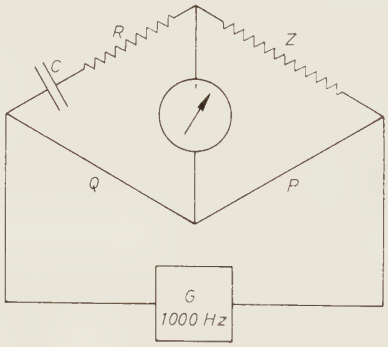


Fig. 21. — Pont de KOLRAUSCH P/Q série

L'impédance à mesurer est $Z = X - jY$, nous avons :

$$\left(R + \frac{j}{C\,\omega}\right) P \quad Q\,(X - jY)$$

$$X = \frac{P}{Q} R$$

$$Y = \frac{P}{Q} \frac{1}{C\,\omega}$$

La cellule de conductibilité est une cellule Philips à électrodes symétriques de platine platiné.

Avant de faire des mesures de conductibilité au cours de la polarisation des électrodes, nous avons étudié la conductibilité de plusieurs solutions H_3PO_4 de

concentrations comprises entre 60 % et 100 % (H_3PO_4) (en poids). La résistivité de la solution augmente avec la concentration en acide (*fig.* 22).

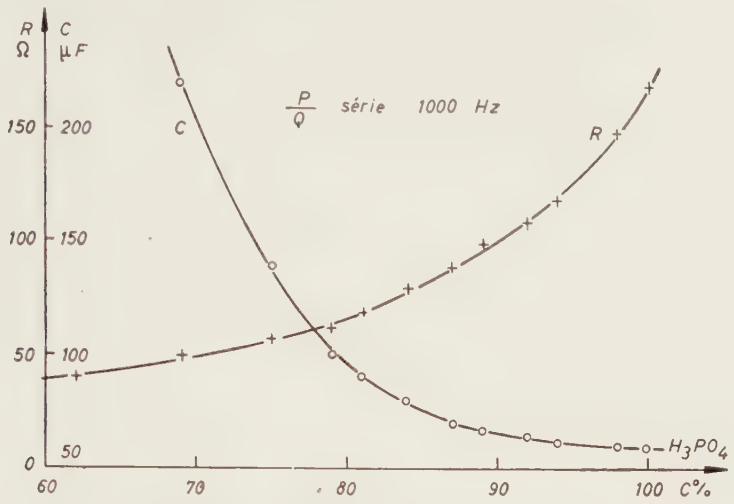


Fig. 22. — Courbe de variation de la résistivité en fonction de la concentration de solutions phosphoriques

La solution utilisée pour le polissage du cuivre a une résistivité de 90 Ω/cm (C = 70 µF). Au cours d'une expérience d'une heure, sans électrolyse, nous observons des petites variations de la résistance de 1 % au maximum.

TEMPS	R Ω	C µF
0	90,1	71
15 mn	90,1	71
30 mn	90	71
45 mn	90	71
30 mn	90	70

Quand nous mesurons la résistivité de la solution après électrolyse de plusieurs minutes et sans couper le courant continu d'électrolyse, nous notons des variations de résistivité maximales de 2 Ω ce qui correspond à une variation de la concentration de l'électrolyte très faible.

Pour des tensions correspondant au palier, la résistivité de la solution diminue; quand on coupe le courant, la résistivité de l'électrolyte augmente jusqu'à la valeur de la résistivité de la solution initiale :

Solution initiale	R = 90 Ω	C = 70 µF	87 %
1,25 V	R = 88 Ω	C = 72 µF	86,5 %
1,3 V	R = 88,9 Ω	C = 71 µF	

Pour des tensions supérieures à 3 V, la résistivité de la solution, pendant le passage du courant, augmente :

Solution initiale	R = 90 Ω	C = 70 μF	87 %
3,5 V	R = 91,1 Ω	C = 65 μF	87,5 %
On coupe le courant continu	R = 90 Ω	C = 70 μF	

Les mesures de conductibilité semblent montrer que la concentration de la solution varie suivant les conditions de polarisation de la cellule d'électrolyse; mais en ajoutant de l'eau distillée à la solution, nous obtenons des variations plus nettes :

Solution initiale	R = 90 Ω	C = 70 μF
+ 1 cm³ eau	R = 85,3 Ω	C = 74 μF
+ 2 cm³ eau	R = 81 Ω	C = 76 μF

Cependant, les variations de concentration du bain au cours de la polarisation, mises en évidence par les mesures de conductibilité de la solution, sont beaucoup moins importantes que celles mises en évidence par les dosages chimiques. Remarquons que pour la tension de 1,3 V, les résultats sont concordants :

1,25 V	conductibilité	86,5 %	H_3PO_4
1,30 V	dosage chimique	86,5 %	H_3PO_4

Pour des tensions correspondant au palier de polissage, la résistivité de la solution diminue, mais pour des tensions plus élevées, la résistivité de la solution augmente. Les variations de la résistivité de la solution sont en sens inverse des variations de la partie réelle R de l'impédance de la cellule, par conséquent les mesures de l'impédance de la cellule sont bien liées aux variations de l'interface métal-solution et de la couche anodique. Pour les tensions de polissage (1,7 V-1,8 V) le maximum de la partie réelle R de l'impédance est dû à deux effets simultanés :

1° la diminution de l'interface métal-solution;

2° la formation d'une couche anodique très pauvre en eau donc très résistante.

La diminution de la résistivité de la solution, au cours du polissage anodique, indique que la solution devient plus riche en eau que la solution initiale. Le phénomène de diffusion qui règle le processus de polissage serait dû à une diffusion simultanée des ions $PO_4^{=-}$ de la solution vers la couche anodique, et de l'eau de la couche anodique vers la solution.

L'ensemble de ces mesures montre qu'au cours du polissage anodique du cuivre dans H_3PO_4, la couche anodique a des propriétés différentes de celles de l'électrolyte initial. L'augmentation de l'impédance de l'électrode de cuivre et la diminution de la

résistivité de l'électrolyte semblent indiquer que la couche anodique est résistante et, par conséquent, pauvre en eau. Ceci est confirmé par les dosages chimiques des différentes parties de la solution dont les prélèvements sont faits au cours de la polarisation. D'autre part, les mesures au moyen de cuivre marqué montrent que le processus de polissage n'est pas réglé par la diffusion des ions métalliques et que le cuivre se dissout à la valence 2, dès que le phénomène à l'électrode est déterminé par la diffusion.

Pour compléter ces expériences nous avons mis au point une méthode qui nous permet de déterminer les variations de concentrations de l'électrolyte pendant la polarisation sans faire ni prélèvements, ni dosages ultérieurs.

Chapitre IV

HYDRATATION DES IONS EN SOLUTION AQUEUSE ET APPLICATION A LEUR DÉCHARGE SUR LES ÉLECTRODES

L'étude du phénomène de diffusion, au cours du polissage anodique du cuivre a mis en évidence le rôle très important du transfert de l'eau.

En solution aqueuse, les anions et les cations sont différemment hydratés. En mesurant la tension de vapeur d'eau de solutions électrolytiques aqueuses, nous essayons de déterminer la quantité d'eau restée libre dans ces solutions.

Au cours de la polarisation, les ions hydratés sont orientés dans le champ électrique créé dans la solution et s'approchent des électrodes en perdant leur eau d'hydratation.

I. — HYDRATATION DES IONS

Il y a lieu de distinguer entre une hydratation chimique (véritable combinaison chimique) et une hydratation physique où l'eau est fixée par des forces physiques (électriques par exemple). Au voisinage des ions, il existe des champs électriques intenses : pour un ion monovalent comme le lithium dans l'eau, le champ est $3 \cdot 10^6$ V/cm à la distance 2,3 Å du centre de l'ion (la charge du Li est $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ U.E.S. et la constante diélectrique de l'eau, 80). Les dipôles de l'eau s'orientent fortement sous l'influence de tels champs et nous avons une forte concentration d'eau au voisinage des ions.

Le nombre des molécules d'eau, faisant ainsi un cortège à l'ion semble dépendre du phénomène étudié. J. Bockris [16] suggère d'appliquer le terme « solvatation primaire » aux molécules du solvant liées à l'ion, et ayant perdu leur degré de liberté : ces molécules se déplacent en bloc avec l'ion pendant son mouvement brownien. Le terme de « solvatation secondaire » serait utilisé pour les molécules d'eau non comprises dans la « solvatation primaire », mais dont l'interaction électrostatique avec les ions solvatés est suffisante pour affecter des quantités dépendant de la solvatation. Le nombre de solvatation primaire est une quantité définie, tandis que l'estimation du nombre de solvatation secondaire dépend du phénomène observé et de la concentration de la solution.

De nombreux auteurs ont cherché à prévoir et à calculer la structure de l'eau d'hydratation, en effet, on doit s'attendre à une dissymétrie entre l'hydratation des anions et celles des cations.

Bernal et Fowler [17] sont les premiers, en 1933, à calculer la structure de l'eau d'hydratation. Ils supposent que chaque molécule d'eau est voisine de quatre autres situées à 2,8 Å et douze à 4,2 Å. Le centre de gravité des charges + ne coïncide pas avec celui des charges —, la molécule d'eau peut s'orienter dans un champ électrique (*fig.* 23).

Ce schéma est cependant incorrect dans le cas d'un anion, car l'angle du dipôle de l'eau avec le champ de l'ion est fini, ce dont on ne tient pas compte. Eley et Evans [18]

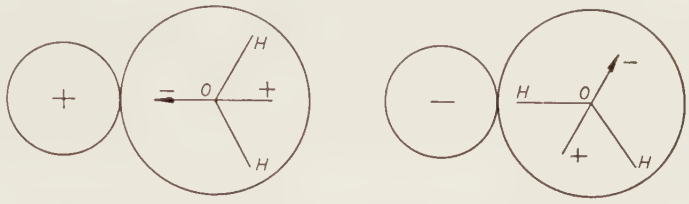


Fig. 23. — Modèle d'hydratation des ions de Bernal et Fowler

utilisent un modèle semblable à celui de Bernal et Fowler, mais suggèrent un traitement plus rigoureux; en effet, ils ne considèrent plus que le centre de la molécule d'eau coïncide avec le centre de l'atome d'oxygène, ils introduisent des charges partielles ($\alpha\, e = 0{,}49$ pour l'hydrogène et $\alpha\, e = 0{,}98$ pour l'oxygène).

Verwey [19], pour tenir compte des différences d'hydratation entre anions et cations, de même rayon cristallographique, considère l'orientation des molécules d'eau

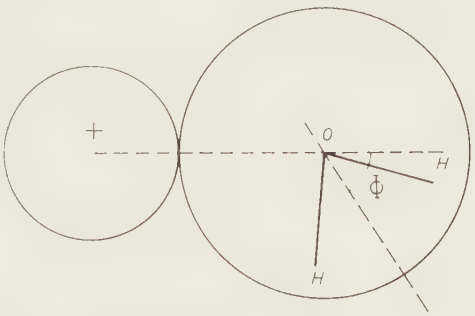


Fig. 24. — Modèle d'hydratation des ions de Verwey

dans la première couche d'hydratation. La position de plus basse énergie pour une molécule d'eau près d'un ion négatif est donnée par la *figure* 23. La stabilité de la molécule est augmentée par coordination de la charge négative (O—) d'un deuxième dipôle sur la partie extérieure (H+), et attachement d'un troisième dipôle sur (O—) de la première molécule d'eau liée à l'anion.

Pour un ion positif, la position de la *figure* 23 est telle que l'ion positif et les charges (H+), (O—), (H+) sont coplanaires. Dans ce cas la première molécule d'eau orientée peut être liée à deux autres molécules, par les pôles + de (H+). Cependant, ce n'est pas l'arrangement où l'énergie de position est la plus faible. La *figure* 24 donne la position

des liaisons de trois molécules d'eau autour d'un cation, l'angle Φ est donné par la relation :

$$\cos \Phi = 1/\sqrt{3}$$

Pour des ions de rayons allant de 1,3 à 2 Å, VERWEY trouve une coordination de six molécules d'eau, pour des ions plus petits, comme le lithium : quatre molécules d'eau. Cependant, il est nécessaire de tenir compte de la réorientation des molécules d'eau, à l'extérieur de l'enveloppe d'hydratation primaire. STREHLOW [20] pense que dans l'enveloppe qui entoure un cation, les molécules d'eau sont distordues et que les électrons sont poussés vers l'ion +, tandis que dans le cas contraire, les électrons sont repoussés par l'ion — (*fig.* 25).

L'enveloppe périphérique qui entoure les cations, chargée d'électrons, atteindra plus rapidement la saturation diélectrique et sera plus large que l'enveloppe qui entoure les anions. Ainsi pour obtenir les rayons des ions hydratés, la correction apportée, aux rayons des ions cristallins, sera plus importante dans le cas des cations que dans celui des anions de même rayon.

Fig. 25. - - Modèle d'hydratation des ions de STREHLOW

Le calcul électrostatique de l'énergie d'interaction eau-eau et eau-ion dépend du choix de la distribution des charges dans la molécule d'eau. En somme une molécule d'eau est liée à un ion si l'énergie d'interaction ion-dipôle est supérieure à l'énergie d'interaction dipôle-dipôle. De nombreuses difficultés se présentent dans les calculs : choix du modèle électronique de la molécule d'eau, choix de la constante diélectrique du solvant, en général, différent de 80, choix de la viscosité de l'eau.

La première théorie de la solvatation est due à BORN [21], celui-ci considère l'ion comme une sphère rigide de rayon r_i et de charge ze, dans un milieu continu de constante diélectrique ε, il assimile l'énergie libre de solvatation à l'énergie potentielle électrostatique de l'ion dans le solvant, diminuée de son énergie potentielle dans le vide :

$$\Delta G_{s_1,i} = -\frac{N (ze)^2}{2 r_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)$$

$N = 6 . 10^{23}$, $\varepsilon = 78{,}5$. En prenant r_i égal au rayon cristallin, on trouve une valeur trop élevée de ΔG.

De nombreuses méthodes expérimentales ont été mises au point afin de déterminer le nombre d'hydratation des ions, les plus classiques sont basées sur la mobilité des ions, mais les hypothèses sont variables d'une méthode à l'autre. Nous allons passer en revue les plus rigoureuses.

1 **Méthode de Nernst et Washburn** [22].

En solution, on suppose que l'ion suit approximativement la loi de Stokes. Soit e_a et e_c le nombre de molécules d'eau liées à l'anion et au cation, μ_a et μ_c les nombres de transport réels des deux ions : c'est-à-dire la fraction de courant qu'ils transportent. Pendant le passage d'un faraday, les cations transportent $\mu_e\ e_c$ molécules d'eau vers la cathode, et les anions $\mu_a\ e_a$ molécules d'eau vers l'anode, d'où une arrivée de :

(1) $$x = \mu_c\, e_c - \mu_a\, e_a$$

x molécules d'eau dans le compartiment cathodique, la concentration du sel varie de ce fait dans ce compartiment. Si la solution étudiée contient N_s équivalent de sel et N_e équivalent d'eau, le nombre d'équivalents de sel diminue de $x\, N_s/N_e$ du côté cathodique, et augmente du côté anodique. Comme les pertes anodiques et cathodiques sont respectivement proportionnelles aux nombres de transport du cation et de l'anion :

(2) $$n_c = \mu_c - x\,\frac{N_s}{N_e}$$
$$n'_a = \mu_a + x\,\frac{N_s}{N_e}$$

En déterminant x, on peut calculer μ à partir de n et le reporter dans la première équation, ce qui donne e_c, si e_a est connu.

On est obligé de choisir expérimentalement et arbitrairement le nombre de molécules d'eau liées à un des ions. L'auteur a choisi de prendre quatre et neuf molécules d'eau par ion Cl^-, et ensuite il a pu déterminer les valeurs de e pour d'autres ions.

2 **Méthode de Ulich** [23].

Cet auteur calcule les nombres d'hydratation à partir de la mobilité ionique u, à dilution infinie, en utilisant la loi de Stokes :

(1) $$ze = 6\,\pi\,\eta\, r_s\, u$$

où r_s est le rayon de l'enveloppe, et η la viscosité du solvant. Le volume V de l'enveloppe est alors :

(2) $$V = \frac{1}{3}\,\pi\,(r_s^3 - r_i^3)$$

où r_i est le rayon cristallographique. Si v est le volume effectif pris par une molécule d'eau dans l'enveloppe, le nombre primaire d'hydratation n est égal à V/v. Mais la valeur de v n'est pas connue. On peut supposer, d'une part, que les molécules d'eau ont un arrangement cubique dans l'enveloppe d'hydratation, ce qui est une limite inférieure de n; d'autre part, que le rayon des molécules d'eau est égal à la distance internucléaire O — H : 1,38 Å, ce qui donne une limite supérieure à n.

Cependant pour des ions de tailles moyennes : K^+, Cl^-, Br^-, V est négatif, car on ne peut plus utiliser la viscosité macroscopique de l'eau dans la formule de Stokes. Ceci n'existe pas pour les petits ions qui s'adaptent à la structure de l'eau et ne modifient pas sa viscosité, ni pour les gros ions organiques, car le champ créé à leur surface est trop faible pour briser la structure de l'eau et réorienter les dipôles.

3 Méthode de l'entropie.

Ulich [24] considère également que l'entropie d'hydratation provient intégralement de la perte du degré de liberté des molécules d'eau de l'enveloppe. Il suppose que cette entropie est égale à l'entropie de formation d'une molécule d'eau à l'état cristallin soit : — 6 cal/mole . degré ce qui donne $n = \Delta_{s,i} - 6$. Cette méthode peut être appliquée à la solvatation des non-électrolytes.

4 Méthode de la compressibilité.

Passynsky [25] suppose que les molécules liées à l'ion ont une compressibilité nulle. Il évalue la compressibilité du solvant et de la solution par la mesure de la vitesse d'ultra-sons dans les deux systèmes. Cependant pour obtenir les nombres d'hydratation individuels, il faut attribuer arbitrairement un nombre d'hydratation à un ion, l'auteur a pris $n = 0$ pour Br^- et I^-.

5 Méthode de la densité.

Cette méthode a été présentée par E. Darmois [26]. Soit V le volume de la solution contenant un nombre total n_1 de molécules d'eau, soit n le nombre de dipôles liés à chacune des n_2 molécules du sel de la solution. Si v_1 est le volume de la molécule d'eau libre, le volume d'eau libre dans le volume total sera $(n_1 - nn_2)\, v_1$. Si V_s est le volume d'un ion hydraté le volume total sera :

$$V = \underset{\substack{\text{ions}\\\text{hydratés}}}{n_2 V_s} + \underset{\substack{\text{eau}\\\text{libre}}}{(n_1 - nn_2)\, v_1}$$

La multiplicité des méthodes et des hypothèses ne permet pas de trouver des résultats concordants. Pour les ions monovalents les plus étudiés, car les plus simples, suivant les hypothèses initiales, les auteurs suggèrent différentes valeurs; pour Na^+ par exemple :

Nernst-Washburn	8,4	et	16,4
Ulich	2	et	4
Entropie			4
Compressibilité	6	et	7
Densité	4	et	8

II. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

(Méthode de mesures chap. V)

Dans une solution électrolytique aqueuse, une certaine quantité des molécules d'eau est liée aux anions et aux cations, et une autre partie reste sous forme d'eau libre. Nous admettons que, dans une enceinte fermée, la tension de vapeur d'eau au-dessus de la solution Q_0 est en équilibre, seulement avec l'eau libre de cette solution.

En comparant deux solutions aqueuses, d'un même électrolyte, à des concentrations différentes, la différence Δ des tensions de vapeur d'eau Q_0, à l'équilibre, nous permet de déterminer la différence entre les quantités d'eau libre des deux solutions.

1 Dans 10 mol/g d'eau, on dissout soit 0,1, soit 0,05, soit 0,025 mol/g de sel pur pour analyse et anhydre. La quantité d'eau libre de la solution est alors, en désignant par N le nombre d'hydratation global du sel : anion + cation :

$$Q_0 \sim \left(10 - N \left[\begin{matrix} 0{,}1 \\ 0{,}05 \\ 0{,}025 \end{matrix} \right] \right) \text{ mol/g d'eau libre}$$

Nous comparons entre elles des solutions du même sel à des concentrations différentes. La différence des tensions de vapeur d'eau Δ à l'équilibre sera :

$$\Delta = Q_{0\,\text{solution}} - Q_{0\,\text{référence}}$$

la solution de référence est : (0,1 mol/g de sel + 10 mol/g d'eau), nous obtenons donc :

$$\Delta = (10 - xN) - (10 - 0{,}1\ N) \sim (0{,}1 - x)\ N$$

quand $x < 0{,}1$ $\Delta > 0$.

Sel	$x = 0{,}05$	$x = 0{,}025$	N
$KHSO_4$	$\Delta = +$ 1 mg	$\Delta = +$ 1,5 mg	20
K_2SO_4	$\Delta = +$ 1,5 mg	$\Delta = +$ 2 mg	27 et 30
$(NH_4)_2SO_4$	$\Delta = +$ 1,5 mg	$\Delta = +$ 2,5 mg	30 et 33
H_2SO_4	$\Delta = +$ 0,5 mg		10

2 Nous comparons entre elles des solutions de différents sulfates, à la même concentration. La solution de référence est à (0,1 mol/g H_2SO_4 + 10 mol/g H_2O) :

$$\Delta = Q_{0\,\text{sulfate}} - Q_{0\,\text{acide}}$$

$$\Delta = (10 - 0{,}1\ N_{\text{sulfate}}) - (10 - 0{,}1\ N_{\text{acide}})$$

Δ est négatif si $N_{\text{acide}} < N_{\text{sulfate}}$.

Sel	$\Delta \sim N_{\text{acide}} - N_{\text{sulfate}}$	
$KHSO_4$	$\Delta = -$ 1 mg	$N_K - N_H \sim 10$
K_2SO_4	$\Delta = -$ 2 mg	$2\,(N_K - N_H) \sim 20$
$(NH_4)_2SO_4$	$\Delta = -$ 2,5 mg	$2\,(N_{NH_4} - N_H) \sim 25$

En supposant que d'une solution à l'autre le nombre d'hydratation de l'anion SO_4^{--} reste le même, nous pouvons classer les nombres d'hydratation des cations :

$$N_{H^+} < N_{K^+} < N_{NH_4^+}$$

3 Nous avons également fait des mesures sur des solutions de différents sels de potassium. Nous comparons une solution de (10 mol/g d'eau + 0,1 mol/g de KCl) à une solution de (10 mol/g d'eau + 0,05 mol/g K_2SO_4) et à une solution de (10 mol/g d'eau + 0,1 mol/g K_2SO_4). Nous obtenons :

$$\Delta = [10 - 0{,}05\,(2\,N_{K^+} + N_{SO_4^{--}})] - [10 - 0{,}1\,(N_{K^+} + N_{Cl^-})] = +1 \text{ mg}$$

d'où :

$$N_{SO_4^{--}} < 2\,N_{Cl^-}$$

et :

$$\Delta = \left[10 - 0{,}1\,[2\,N_{K^+} + N_{SO_4^{--}}]\right] - [10 - 0{,}1\,(N_{K^+} + N_{Cl^-})] = -5 \text{ mg}$$

$$N_{Cl^-} < N_{SO_4^{--}} + N_{K^+}$$

d'où nous concluons que :

$$\frac{N_{SO_4^{--}}}{2} < N_{Cl^-} < N_{SO_4^{--}} + N_{K^+}$$

N. B. — Remarquons que les nombres d'hydratation de NH_4^+ et de K^+ doivent être très proches, de même que le nombre d'hydratation de Cl^- ne doit pas être très différent de la moitié du nombre d'hydratation de SO_4^{--}.

Dans la littérature nous relevons quelques contradictions sur la valeur du nombre d'hydratation de ces différents ions, cependant nous obtenons un classement des nombres d'hydratation qui concorde avec ces différentes données. Voici, par exemple, quelques nombres d'hydratation. Notons que Nernst et Washburn ont choisi arbitrairement 4 et 9 mol d'eau par ion Cl^-.

Nernst, Washburn [22]	H^+	→ 1	et	2
	Cl^-	→ 4	et	9
	K^+	→ 5,4	et	10
Riesenfeld, Reinhold [27]	H^+	→ 0,2		
	Cl^-	→ 21		
	K^+	→ 22		
	SO_4	→ 36		
Remy [28] pour la concentration N	H^+	→ 0,9		
	Cl^-	→ 3		
	K^+	→ 4,1		
	NH_4	→ 4,4		

4 Nous étalonnons des solutions phosphoriques en prenant comme solution de référence une solution contenant 87 % en poids d'acide H_3PO_4 pur. Nous constatons que la courbe des différences de quantité de vapeur d'eau dans les deux compartiments

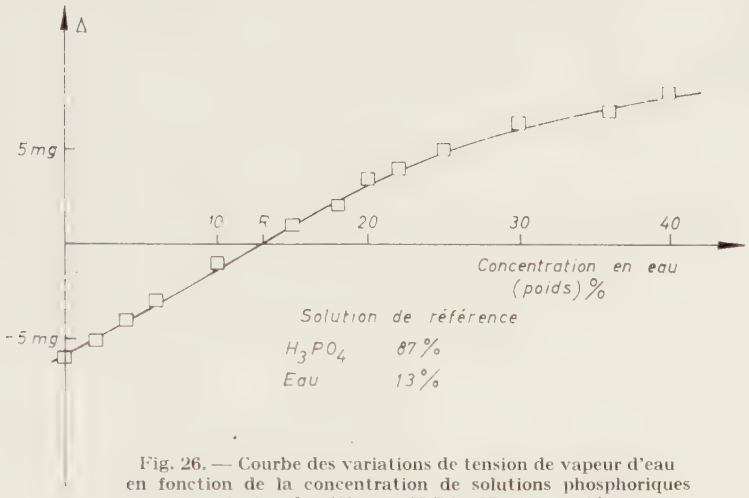


Fig. 26. — Courbe des variations de tension de vapeur d'eau en fonction de la concentration de solutions phosphoriques (solution de référence H_3PO_4 87 % en poids)

en fonction de la concentration de la solution n'est pas une droite. En effet, la quantité d'eau ajoutée à la solution de référence pour obtenir une solution de concentration donnée ne reste pas totalement sous forme d'eau libre susceptible de diffuser à l'interface, une

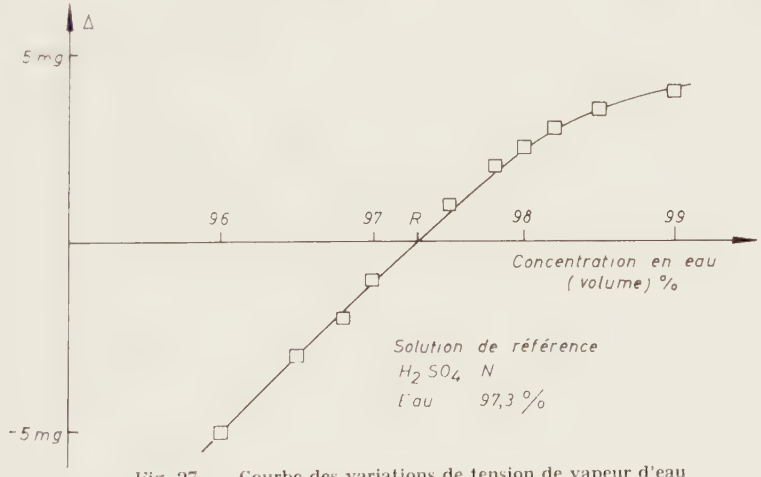


Fig. 27. — Courbe des variations de tension de vapeur d'eau en fonction de la concentration de solutions sulfuriques (solution de référence H_2SO_4N)

partie est liée aux ions. Quand la dilution de la solution augmente, la différence Δ tend vers une limite (*fig.* 26).

5 Nous étalonnons des solutions sulfuriques en prenant comme solution de référence la solution normale (*fig.* 27). Quand la dilution de la solution augmente, la différence Δ tend également vers une limite.

6 Nous étalonnons de même des solutions de soude, en prenant comme solution de référence une solution 4 N (*fig.* 28). Quand la dilution de la solution augmente, la différence Δ tend vers une limite.

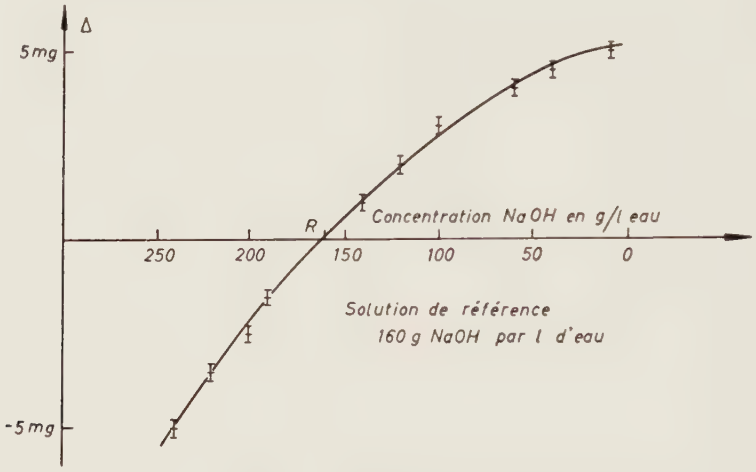


Fig. 28. — Courbe des variations de tension de vapeur d'eau en fonction de la concentration de solutions de soude (solution de référence NaOH 4N)

Pour des solutions plus concentrées que la solution de référence Δ est négatif; la quantité d'eau libre de ces solutions est plus faible que la quantité d'eau libre de la solution de référence; pour des solutions plus diluées que la solution de référence, Δ est positif : la quantité d'eau libre de ces solutions est plus importante que celle de la solution de référence.

III. — ÉTUDE DE LA DÉSOLVATATION DES IONS AVANT LEUR DÉCHARGE SUR LES ÉLECTRODES

Lors d'une électrolyse, les ions solvatés sont orientés dans le champ créé par les électrodes, les ions solvatés positifs se dirigent vers la cathode, les ions négatifs vers l'anode. L'ion solvaté par suite de son rayon ne peut s'approcher aussi près de la surface de l'électrode que l'ion sec. Lorsqu'un ion solvaté se rapproche de manière réversible de la surface de l'électrode, l'énergie potentielle du système électrode-ion solvaté décrit la courbe 2 (*fig.* 29), passe par un minimum pour la distance $x = x_b$ de l'électrode (rayon de l'ion solvaté), si l'ion continue à se rapprocher de l'électrode, l'énergie potentielle augmente par suite de la déformation de l'ion solvaté. Au-delà du point d'intersection 0 des deux courbes pour une même distance à l'électrode, l'énergie de l'ion solvaté se trouve supérieure à l'énergie de l'ion sec. Dans ces conditions, le seul système stable est celui qui met en jeu le minimum d'énergie, il y a donc désolvatation de l'ion, qui va pouvoir se rapprocher de l'électrode jusqu'à la distance x_a, l'énergie potentielle décrit la courbe 1 jusqu'à x_a. En x_a, l'ion sec est en contact avec l'électrode, l'ion est adsorbé sur l'électrode avant sa décharge (*fig.* 29).

Nous étudions la désolvatation des ions électrolytiques au cours de l'électrolyse, nous utilisons la même solution dans chacun des deux compartiments et nous mesurons les variations de quantité de vapeur d'eau dans le compartiment où

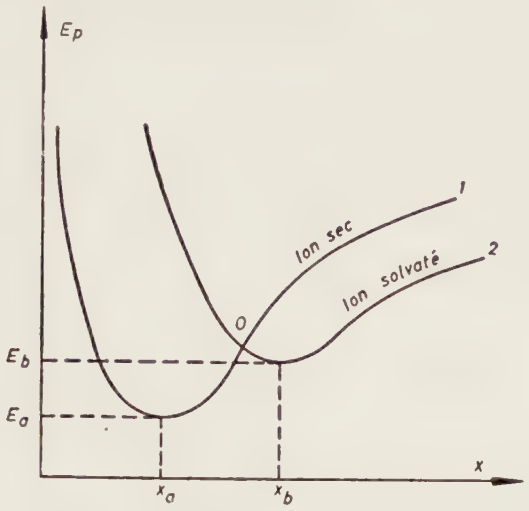


Fig. 29. — Diagramme de l'énergie potentielle d'un ion en solution, près d'une électrode

a lieu l'électrolyse et dans le compartiment où se trouve la solution de référence. Nous constatons que dans les électrolyses, avant décharge des ions sur les électrodes, la quantité de vapeur d'eau Q_0 à l'équilibre est plus grande dans le compartiment d'électrolyse que dans le compartiment de référence, la différence Δ des quantités de vapeur d'eau à l'équilibre est positive.

Si nous supposons que les paliers des courbes de polarisation courant-tension, au voisinage de la tension d'équilibre, sont dus à l'absorption d'ions secs sur les deux électrodes, ceux-ci en s'approchant des électrodes perdent leur eau d'hydratation qui diffuse dans la solution et la dilue.

Dès que l'intensité augmente et que le dégagement gazeux a lieu sur les deux électrodes, Δ change de signe et devient négatif, la solution perd de l'eau par dissociation en H_2 et en O_2. Nous avons fait des expériences en utilisant des électrodes de platine dans des solutions H_3PO_4 (87 %) (*fig.* 30), NaOH (N et 4 N), H_2SO_4 (N) et en utilisant les couples d'électrodes Cu-Pt (*fig.* 31) et Zn-Pt en solution phosphorique.

Les variations de concentration de l'électrolyte sont étroitement liées aux variations de l'intensité du courant. Nous avons fait également des mesures de concentration d'électrolyte, en séparant les deux compartiments de la cuve de verre par un volet percé de trous, afin de laisser passer le courant d'électrolyse, mais d'éviter le mélange de l'anolyte et du catholyte. Nous n'observons aucune différence de concentration entre l'anolyte et le catholyte : l'absorption et la déshydratation des ions, sur les deux électrodes, doivent être sensiblement symétriques, compte tenu de la précision de nos mesures.

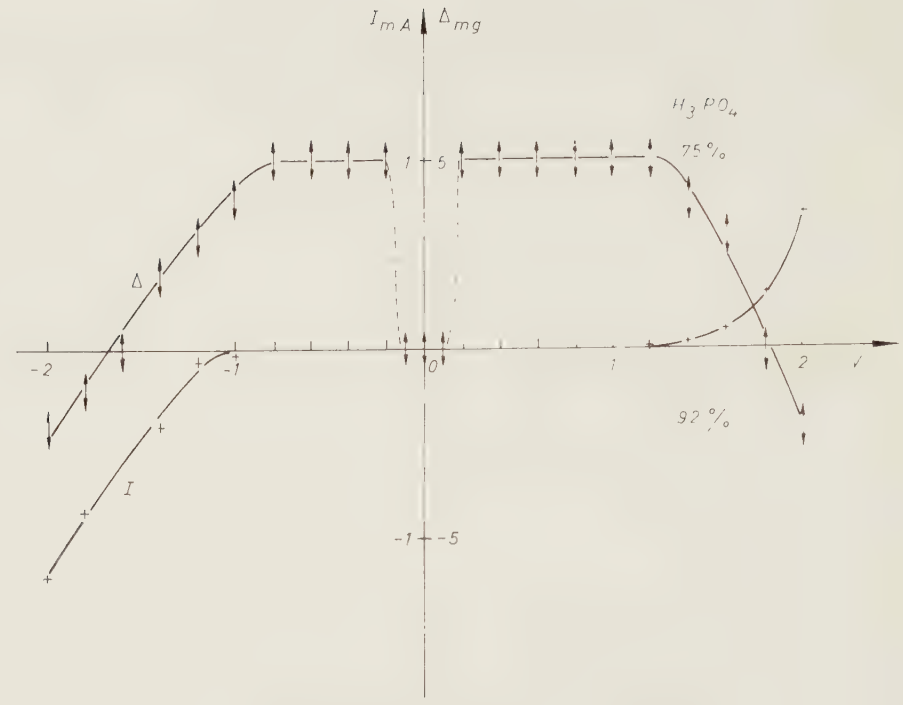


Fig. 30. — Courbe des variations de la tension de vapeur d'eau
en fonction de la tension V aux bornes d'une cellule Pt-Pt (acide phosphorique)

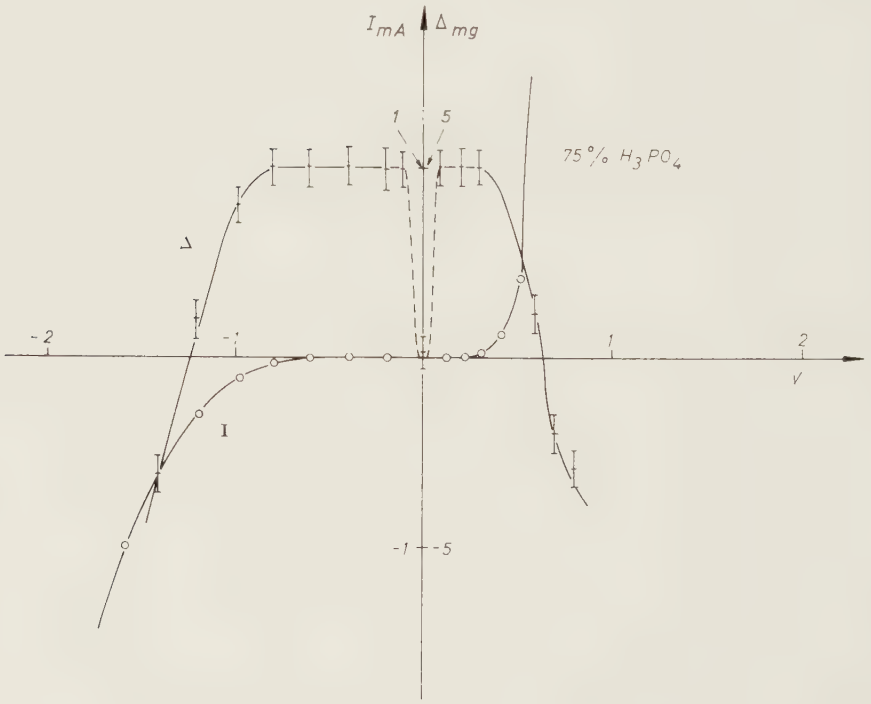


Fig. 31. — Courbe des variations de la tension de vapeur d'eau
en fonction de la tension V aux bornes d'une cellule Cu-Pt (acide phosphorique)

Remarque.

La solution initiale étant du type :

$$x \text{ mol/g de sel} + y \text{ mol/g eau (libre et liée)}$$

Lors de la polarisation, nous constatons que la quantité de vapeur d'eau, au-dessus de la solution d'électrolyse, augmente et que cette solution, sans changer de volume apparent, a la même tension de vapeur qu'une solution du type :

$$x' \text{ mol/g de sel} + y' \text{ mol/g d'eau (libre et liée)}$$

avec $x' < x$ et $y' > y$.

Si nous supposons que $(x - x')$ mol/g de sel a été bloqué, par adsorption sur les deux électrodes, nous voyons directement que $(x - x')$ mol/g de sel a libéré dans la solution $(y' - y)$ mol/g d'eau.

Nous avons constaté que, pour les électrolytes étudiés, le rapport $y' - y / x - x'$ mol/g d'eau liée à une molécule-gramme du corps dissous est constant.

H_2SO_4 N.

Les ions SO_4^- sont adsorbés sur l'anode, et les ions H^+ sur la cathode :

Référence	0,5 M H_2SO_4 + 54 M eau	
$\Delta = 1$.....	0,466 M H_2SO_4 + 54,16 M eau	4,7 M eau/M H_2SO_4
$\Delta = 2$.....	0,374 M H_2SO_4 + 54,44 M eau	3,4 M eau/M H_2SO_4
$\Delta = 3$.....	0,28 M H_2SO_4 + 54,72 M eau	3,2 M eau/M H_2SO_4
$\Delta = 4$.....	0,18 M H_2SO_4 + 55 M eau	3,1 M eau/M H_2SO_4
	$3,1 < x$ M eau liée à 1 M $H_2SO_4 < 4,7$	

NaOH 4N.

Les ions OH^- sont adsorbés sur l'anode, les ions Na^+ se déplacent vers la cathode et réagissent sur l'eau de la solution : $Na^+ + H_2O \longrightarrow NaOH + H^+$. Les ions H^+ sont adsorbés sur la cathode.

Référence	4 M NaOH + 46,6 M eau	
$\Delta = 1$.....	3,5 M NaOH + 47,7 M eau	2,2 M eau/M NaOH
$\Delta = 2$.....	3 M NaOH + 48,8 M eau	2,2 M eau/M NaOH
$\Delta = 3$.....	2,5 M NaOH + 50 M eau	2,26 M eau/M NaOH
$\Delta = 4$.....	2 M NaOH + 51,1 M eau	2,26 M eau/M NaOH
$\Delta = 5$.....	1,25 M NaOH + 52,7 M eau	2,21 M eau/M NaOH
	$2,2 < x$ M eau liée à 1 M NaOH $< 2,26$	

H_3PO_4 87 % en poids.

La solution est très concentrée et tous les ions ne sont pas hydratés, car le nombre de molécules d'eau est inférieur au nombre des molécules H_3PO_4. Les ions PO_4^{---} sont

adsorbés sur l'anode et les ions H^+ sur la cathode, par analogie nous avons fait un calcul identique à celui des deux cas précédents en supposant que l'eau apparue dans la solution provient également de la déshydratation des ions.

Référence	1,46 M H_3PO_4 + 1,23 M eau	
$\Delta = 1$.....	1,385 M H_3PO_4 + 1,447 M eau	2,9 M eau/M H_3PO_4
$\Delta = 2{,}5$	1,31 M H_3PO_4 + 1,663 M eau	2,88 M eau/M H_3PO_4
$\Delta = 4$.....	1,24 M H_3PO_4 + 1,877 M eau	2,94 M eau/M H_3PO_4
	$2{,}88 < x$ M eau liée à 1 M $H_3PO_4 < 2{,}94$	

Si ce résultat est suffisamment précis, cela nous permet de dire que dans la solution initiale 28 % des ions provenant de H_3PO_4 sont hydratés.

Ainsi, la mesure des tensions de vapeur d'eau des solutions électrolytiques aqueuses peut servir à déterminer l'hydratation globale (anion + cation) des ions de l'électrolyte. Les résultats obtenus sur quelques sulfates et chlorures sont en bon accord avec certaines données de la littérature.

Par cette méthode, nous avons pu mettre directement en évidence la désolvatation des ions électrolytiques, par suite de leur adsorption sur les électrodes au cours de la polarisation.

Dans le chapitre suivant, nous décrivons la méthode de mesure elle-même.

Chapitre V

NOUVELLE MÉTHODE DE MESURE DE LA TENSION DE VAPEUR D'EAU DES SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES ET DÉTERMINATION DE LEUR TENEUR EN EAU LIBRE

Dans les solutions électrolytiques aqueuses, une certaine quantité de molécules d'eau est liée rigidement aux ions et une partie reste sous forme d'eau libre. La mesure de la tension de vapeur d'eau, au-dessus de la solution, doit permettre de déterminer la quantité d'eau libre de la solution.

La cellule contenant la solution aqueuse est placée dans une enceinte étanche, un hygromètre électrique enregistreur suit les variations de la quantité de vapeur d'eau de l'air de l'enceinte, maintenue à température constante. Un équilibre s'établit entre la quantité d'eau libre de la solution et la quantité de vapeur d'eau de l'air : une certaine quantité d'eau passe de la solution dans l'air ou vice versa; suivant les conditions initiales. Ce transfert est réglé par la diffusion. La pression partielle de vapeur d'eau de l'air, à l'équilibre, est fonction de la concentration de la solution, nous pouvons ainsi étalonner différentes solutions aqueuses.

Nous décrivons, en premier lieu, l'appareillage et la méthode de mesure. A partir de la loi générale de Fick, nous avons pu déterminer que, dans le cas de ces expériences, le transfert de vapeur d'eau à l'interface solution-air est dû à un processus de diffusion.

I. — APPAREILLAGE ET MÉTHODE DE MESURE

Afin de ne pas perturber la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'enceinte, nous utilisons un hygromètre électrique.

1. — Principe des hygromètres électriques ([29], [30], [31], [32]).

A une température donnée, la surface d'un cristal capte la vapeur d'eau, si la pression de vapeur d'eau est plus grande que la pression de sa solution saturée; une couche

de solution saturée se forme à la surface du cristal (*fig.* 32). Pour un cristal soluble, en contact avec un gaz humide de composition constante, il existe une température critique où la couche de solution saturée est en équilibre avec le gaz humide. Si le cristal est ionique, une méthode électrique permet de détecter la présence de la couche de solution saturée et ses changements d'épaisseur : quand le cristal est porté à une température légèrement supérieure à la température d'équilibre, le sel cristallise et la résistance électrique entre les électrodes augmente, par contre, quand le cristal est porté à une température légèrement inférieure à la température d'équilibre, le sel se dissout et la résistance électrique entre les électrodes diminue, par conséquent, si la surface du cristal ionique est exempte d'impuretés, la résistance électrique de la solution en équilibre avec le gaz humide indique la température critique. En élevant ou en

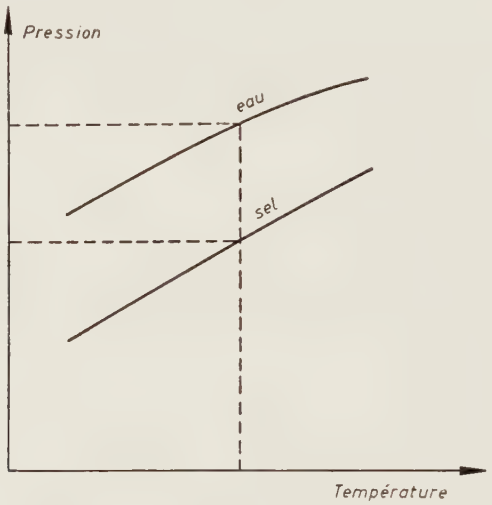


Fig. 32. — Courbe : pression de vapeur-temps

abaissant la température du cristal, la température d'équilibre peut être déterminée avec une grande précision, puisque la résistance électrique de la couche de solution saturée est constante à cette température. La température connue, nous en déduisons la pression de vapeur de la solution saturée du sel, et ensuite la pression de vapeur d'eau du gaz en équilibre avec cette solution. En général, les hygromètres électriques sont construits sur le même modèle : le cristal ionique est monté entre deux électrodes, chimiquement inertes, et placé dans une petite enceinte métallique. Le gaz est admis dans l'enceinte qui est chauffée ou refroidie suivant le cas jusqu'à la température critique. Pour obtenir une réponse rapide et une bonne précision, il y a avantage à se servir d'un thermomètre à résistance ou d'un thermocouple, afin de mieux régler la température de l'enceinte.

D'autre part, la substance cristalline peut être mise sous forme d'un monocristal ou d'un groupe de cristaux; les meilleurs cristaux sont le sulfate de potassium, le chlorure de sodium, le chlorure de calcium et le chlorure de lithium dont l'équilibre correspond respectivement à 99 %, 76 %, 30 % et 15 % d'humidité relative à température ambiante. Dans le cas du sulfate de potassium, il faut, en général, refroidir l'enceinte, dans le cas

du chlorure de lithium il est nécessaire de chauffer l'enceinte, à moins de mesurer des humidités inférieures à 15 %, à la température ambiante.

On peut mesurer la résistance de la couche saturée avec un pont de Wheatstone. Ces hygromètres sont précis, rapides et capables de donner des résultats reproductibles. La température d'équilibre de la solution saturée et du gaz humide est toujours connue approximativement, aussi, pour obtenir la température d'équilibre à $\pm$ 0,01° C il faut une minute. Actuellement les pressions de vapeur des solutions saturées de sel ne sont connues qu'avec une précision correspondant à des écarts de température de $\pm$ 0,1° C. La mesure de la température critique, avec une précision de $\pm$ 0,01° C, qui correspond à $\pm$ 0,1 % d'humidité relative, n'est nécessaire que dans les mesures où l'on peut considérer le mélange air-vapeur d'eau comme un gaz parfait.

Pour nos mesures, nous utilisons un hygromètre au chlorure de lithium, construit par Philips. Le cristal est remplacé par une solution saturée de chlorure de lithium qui cristallise par chauffage.

Un tube mince, en acier inoxydable verni est entouré d'un ruban de soie de verre, imprégné de LiCl. Sur la soie de verre sont bobinés en hélice, deux fils d'argent, électriquement isolés, qui servent d'électrodes, une tension alternative de 6 V est appliquée entre les deux fils d'argent. Un courant circule entre les deux fils, à travers le LiCl qui a absorbé de l'eau, le courant échauffe l'hygromètre et au bout de quelques minutes le LiCl cristallise; mais le sel cristallisé n'étant pas conducteur, le courant est coupé et l'hygromètre se refroidit, à ce moment le sel se dissout à nouveau provoquant le passage du courant dans la solution, d'où un nouvel échauffement. En fait, après deux ou trois oscillations la température se stabilise au point où la tension de vapeur de la solution de LiCl est égale à la tension de vapeur d'eau de l'atmosphère. L'intérieur du tube contient un thermomètre à résistance de platine, centré par des lames d'argent de façon à assurer une bonne transmission thermique. Les mesures sont alors des mesures de résistances, de l'ordre 120 Ω, nous les avons faites avec un pont d'impédance enregistreur. L'ensemble de l'appareillage nous permet d'obtenir une précision absolue de $\pm$ 1° C de point de rosée, et une précision dans les mesures relatives de $\pm$ 0,1° C de point de rosée. Une courbe d'étalonnage, utilisant les courbes de pression de vapeur de l'eau et du LiCl, en fonction de la température, donne facilement la relation entre la température mesurée par le thermomètre à résistance et la température du point de rosée de l'atmosphère. L'enregistreur est directement gradué en température de rosée. L'hygromètre au LiCl étant porté à une température d'environ 50° C, cette température est obtenue par chauffage. Les poussières qui peuvent se déposer à la surface sont, en général, moins hygroscopiques que le LiCl et sont sèches les premières, de sorte qu'elles ne faussent pas les mesures.

2. — **Utilisation de l'hygromètre à la mesure du transfert d'eau à la surface d'une solution** ([33] et [34]).

Dans notre montage, nous utilisons l'hygromètre électrique, afin de suivre les variations de la pression de vapeur d'eau dans une enceinte étanche, maintenue à température constante. L'air humide de l'enceinte étanche est en contact avec une

solution électrolytique aqueuse, nous avons transfert de vapeur d'eau à travers la surface de contact de la solution et de l'air.

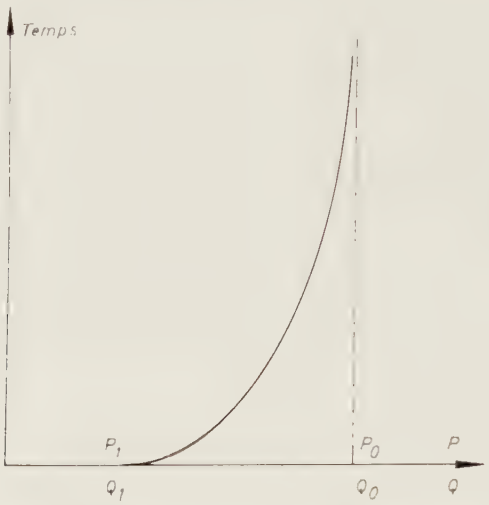


Fig. 33. — Variation de la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte en fonction du temps

L'enregistreur électronique trace directement la courbe de la température de rosée de l'air de l'enceinte, en fonction du temps. Au moyen d'abaques de Mollier nous pouvons

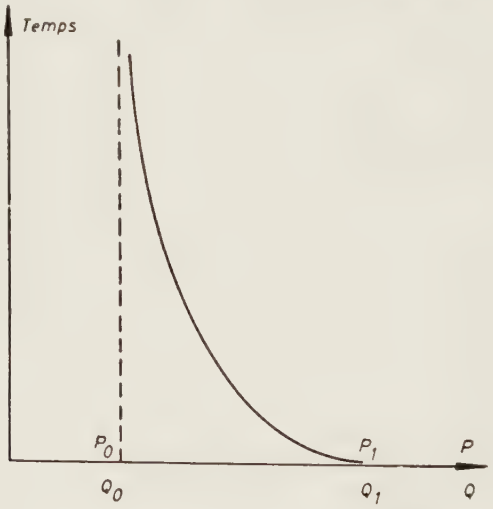


Fig. 34. — Variation de la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte en fonction du temps

déterminer, à chaque instant, la quantité de vapeur d'eau Q (mg) contenue dans le volume de l'enceinte, et la pression de vapeur d'eau p. Nous enregistrons deux types de courbes :

a) la pression de vapeur d'eau augmente dans l'enceinte, nous avons transfert d'eau de la solution vers l'air, jusqu'à ce que la pression de vapeur d'eau d'équilibre p_0 entre la solution et l'air soit atteinte (*fig.* 33);

b) la pression de vapeur d'eau diminue dans l'enceinte, nous avons transfert d'eau de l'air vers la solution, jusqu'à ce que la pression de vapeur d'eau d'équilibre p_0 entre la solution et l'air soit atteinte (*fig.* 34).

N. B. — Si la pression de vapeur d'eau initiale p_1 dans l'enceinte varie d'une expérience à l'autre, pour une même solution, la pression partielle de vapeur d'eau, à l'équilibre, p_0 reste la même. La vitesse de transfert de la vapeur d'eau à l'interface solution-air est :

$$\alpha \quad \frac{dQ}{dt} \text{ mg/mm}$$

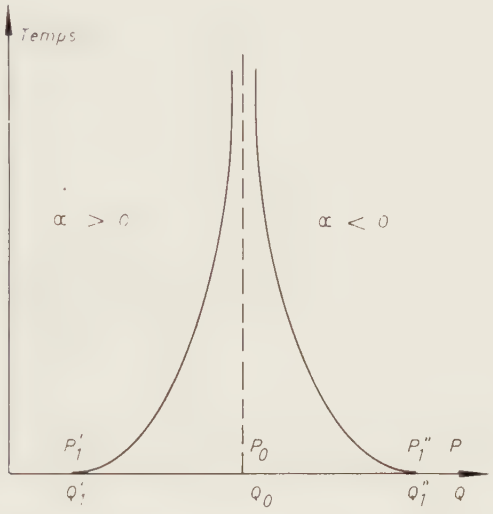


Fig. 35. — Variation de la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte en fonction du temps

Nous considérons que la vitesse de transfert α est positive, quand il y a transfert de la vapeur d'eau de la solution vers l'air, c'est-à-dire que α est du signe de $(Q_0 - Q_1)$ (*fig.* 35).

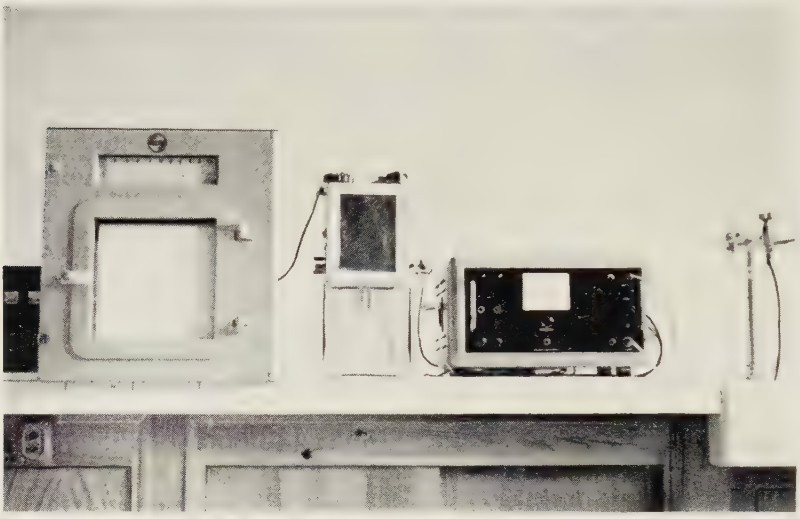
3. — **Montage expérimental pour mesures différentielles.**

Nous avons mis au point un système qui comprend deux parties identiques. Pour mesurer les variations de la pression de vapeur d'eau, nous utilisons cependant le même hygromètre dans les deux parties du montage, afin d'éviter les erreurs dues uniquement à un étalonnage différent de l'appareil de mesure. Pour avoir un même état initial dans les deux parties du dispositif : même température et même pression partielle de vapeur d'eau, nous avons construit une enceinte et une cuve uniques, pouvant être séparées en deux compartiments identiques par des volets à commande externe. Avec ce dispositif, nous pouvons comparer directement les courbes de transfert de vapeur d'eau à l'interface de deux solutions, dans une série d'expériences, nous pouvons avoir toujours la même solution de référence.

Notre dispositif comprend (photographie) :

a) *une cuve de verre* qui contient la solution aqueuse. Cette cuve, parallélépipédique plonge dans un thermostat à eau. Elle peut être séparée en deux compartiments par un volet de verre à commande externe. La surface de contact entre le liquide et l'air est de 25 cm^2 dans chaque compartiment. Nous pouvons mettre des électrodes qui ont leurs bornes d'arrivée du courant sur les parois de l'enceinte;

b) *un thermostat à eau* de 20 l permet de maintenir la solution, dans la cuve de verre, à température constante;



Dispositif expérimental, avec enregistrement des courbes de tensions de vapeur d'eau

c) *une enceinte étanche en acier inox*, placée au-dessus de la cuve de verre et du thermostat, peut être séparée également en deux compartiments de 8 l chacun, correspondant à ceux de la cuve de verre. La séparation des deux compartiments est faite par un volet, à commande externe. Cette enceinte est rendue hermétique au moyen de joints de mastic et de caoutchouc, elle peut être maintenue à température constante grâce à un chauffage extérieur réglé automatiquement par l'intermédiaire d'un thermomètre à contact, placé à l'intérieur de l'enceinte et d'un relais thermostatique qui coupe le courant dans la lampe de chauffage de 150 W, dès que la température fixée est dépassée dans l'enceinte;

d) *un système d'homogénéisation*. Nous pouvons homogénéiser la solution dans les deux compartiments, avec la même vitesse;

e) *appareil de mesure*. Pour déterminer la pression partielle de vapeur d'eau dans l'enceinte, nous utilisons l'hygromètre décrit ci-dessus. L'hygromètre est introduit dans un robinet étanche, qui permet de le mettre en communication avec l'un ou l'autre compartiment, par commande externe. Nous suivons les variations de pression de vapeur d'eau, alternativement dans chaque compartiment.

L'enceinte fermée, nous pouvons mettre ou supprimer la communication entre les deux compartiments de l'enceinte et de la cuve de verre, par manœuvre externe :

a) avant de faire des mesures, nous avons contrôlé l'étanchéité de l'appareil : l'enceinte contient de l'air humide, sans solution aqueuse dans la cuve de verre, la pression de vapeur d'eau reste constante et égale dans chacun des deux compartiments pendant plusieurs heures, malgré les variations de pression de vapeur d'eau à l'extérieur de l'enceinte;

b) nous remplissons avec une solution aqueuse un seul des compartiments de la cuve de verre : la quantité de vapeur d'eau varie dans ce compartiment de Q_1 à Q_0, tandis qu'elle reste constante et égale à la valeur initiale Q_1 dans le compartiment sans solution (*fig.* 36).

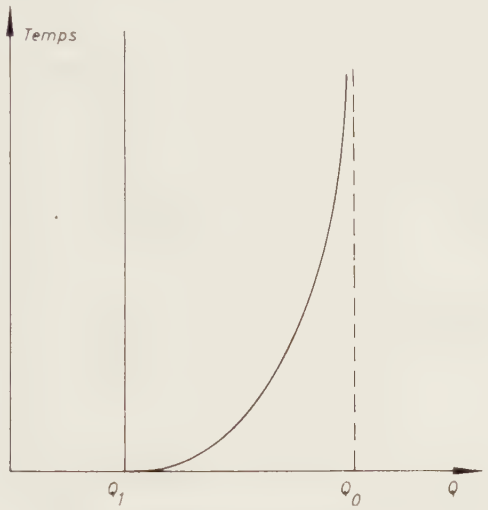


Fig. 36. — Contrôle de l'étanchéité de l'enceinte

4. — **Limite de la méthode.**

Pour que les courbes $Q = f$ (temps) puissent être comparées avec précision, il faut que la différence des degrés hygrométriques, dans les deux compartiments ne soit pas supérieure à 10° :

l'écart de température de rosée	— 10°	0° correspond à 20 mg de vapeur d'eau
l'écart de température de rosée	0°	10° correspond à 35 mg de vapeur d'eau
l'écart de température de rosée	10°	20° correspond à 55 mg de vapeur d'eau
l'écart de température de rosée	20°	30° correspond à 95 mg de vapeur d'eau

Nous pensons qu'une différence Δ des quantités de vapeur d'eau, entre les deux compartiments de 20 mg est une limite de notre dispositif. D'autre part, nous apprécions 0,1° hygrométriques, ce qui correspond suivant la température à :

— 10°	0,25 mg de vapeur d'eau
0°	0,25 mg de vapeur d'eau
10°	0,25 mg de vapeur d'eau
20°	0,50 mg de vapeur d'eau
30°	1,00 mg de vapeur d'eau

Le plus souvent les mesures sont faites dans la gamme $+5^{o}$ à $+20^{o}$ hygrométrique, l'erreur absolue sur Q est de 0,25 mg et l'erreur sur Δ est de 0,50 mg.

II. — ÉTUDE DU TRANSFERT DE LA VAPEUR D'EAU A L'INTERFACE SOLUTION-AIR

1. — **Étude théorique** ([35], [36], [37]).

La diffusion est un processus de transport de la matière d'une partie d'un système à une autre par agitation moléculaire.

La théorie mathématique de la diffusion, dans les substances isotropes, est basée sur l'hypothèse suivante : la vitesse de transfert d'une substance diffusante, à travers

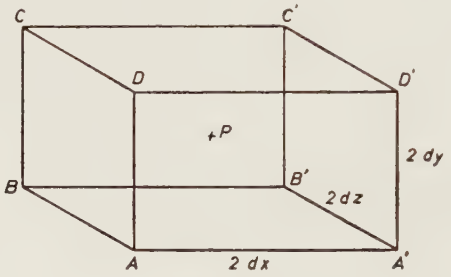


Fig. 37

une section de surface unité, est proportionnelle au gradient de concentration, mesuré perpendiculairement à cette surface :

$$F = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{1}$$

où F est la vitesse de transfert par unité de surface, C la concentration de la substance qui diffuse, x la distance mesurée perpendiculairement à la surface, D coefficient de diffusion. En solution diluée D peut être considéré constant. L'équation (1) ne peut être appliquée que dans un milieu isotrope, dont la structure et les propriétés de diffusion, au voisinage d'un point quelconque sont les mêmes dans toutes les directions. Considérons un élément de volume parallélipipédique, dont les faces, parallèles aux axes de coordonnées, ont les longueurs $2\,dx$, $2\,dy$, $2\,dz$. Soit P (x, y, z) le centre de l'élément où la concentration de la substance est C (*fig.* 37).

Si F_x est la vitesse de transfert en P, la vitesse de transfert sur la face ABCD sera :

$$4\,dy\,dz\left(F_x - \frac{\partial F_x}{\partial x}\,dx\right) \tag{2}$$

De même la vitesse de transfert sur la face A′ B′ C′ D′ sera :

$$4\,dy\,dz\left(F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x}\,dx\right) \tag{2'}$$

L'augmentation de matière dans l'élément, par suite de la diffusion à travers ses deux faces, sera :

(3) $$-8\,dy\,dz\,dx\,\frac{\partial F_x}{\partial x}$$

De même à travers les autres faces du parallélipipède :

$$-8\,dx\,dy\,dz\,\frac{\partial F_y}{\partial y} \qquad \text{et} \qquad -8\,dz\,dx\,dy\,\frac{\partial F_z}{\partial z}$$

La quantité de substance dans l'élément a augmenté avec la vitesse :

(4) $$8\,dx\,dy\,dz\,\frac{\partial C}{\partial t}$$

d'où :

(5) $$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = 0$$

Si le coefficient de diffusion D est constant F_x est donné par la relation (1) et la relation (5) devient :

(6) $$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right]$$

Si la diffusion est unidimensionnelle, l'équation de diffusion se réduit à :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Dans de nombreux systèmes, D dépend de la concentration C de la substance qui diffuse. Dans ce cas et également quand le milieu n'est pas homogène, D varie d'un point à l'autre :

(7) $$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\,\frac{\partial C}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D\,\frac{\partial C}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D\,\frac{\partial C}{\partial z}\right)$$

où D est une fonction de C et de x, y, z.

Si D dépend du temps de diffusion : $D = f(t)$, on peut introduire une nouvelle échelle des temps : $dT = f(t)\,dt$, l'équation de diffusion devient :

(8) $$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

Une solution générale de l'équation différentielle $\frac{\partial C}{\partial x} = D\,\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ est :

(9) $$C = \frac{A}{\sqrt{t}}\,e^{-x^2/4Dt}$$

L'expression (9) est symétrique par rapport à $x = 0$, et tend vers 0 quand x tend vers l'infini. La masse totale qui diffuse dans un cylindre, de section unité et de longueur infinie, est donnée par :

(10) $$M = \int_{-\infty}^{+\infty} C \, . \, dx$$

en posant $\frac{x^2}{4Dt} = \zeta^2$, on obtient :

(11) $$dx = 2\sqrt{Dt}\, d\zeta$$

ce qui donne :

(12) $$M = \int_{-\infty}^{+\infty} 2A\sqrt{D}\, e^{-\zeta^2} d\zeta$$

L'expression (12) donne la quantité de matière qui diffuse. En supposant que cette quantité de matière est égale à la quantité de matière déposée dans le plan $x = 0$, au temps $t = 0$. Nous pouvons évaluer la constante A; en remplaçant A par sa valeur, l'expression (9) devient :

(13) $$C = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$

L'expression (13) peut être utilisée pour construire les solutions d'autres problèmes, en introduisant la notion de réflexion à une frontière. Si nous avons seulement un demi-cylindre, de longueur infinie, toute la diffusion a lieu dans le sens $x > 0$. Nous pouvons considérer qu'il y a réflexion sur le plan $x = 0$, et superposition des deux distributions initiales dans la région $x > 0$. La distribution de concentration est alors dans le demi-cylindre :

(14) $$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$

Jusqu'ici nous avons considéré que la substance qui diffuse est concentrée, au temps 0, dans le plan $x = 0$. Le plus souvent cette substance occupe un volume fini, au temps 0, les conditions initiales sont :

$$t = 0 \qquad C = C_0 \qquad x < 0$$
$$C = 0 \qquad x = 0$$

Il est possible de résoudre ce problème, en décomposant la distribution initiale de concentration en une infinité de distributions planes. Nous considérons un élément d'épaisseur $d\varepsilon$ que nous traiterons comme une source plane d'intensité $C_0\, d\varepsilon$. L'expression précédente nous montre que la distribution de concentration dans le cylindre due à cet élément à la distance ε et au temps t est :

(15) $$\frac{C_0\, d\varepsilon}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\varepsilon^2/4Dt}$$

En faisant la somme des différents éléments d'épaisseur $d\varepsilon$, on obtient :

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi D t}} \int_x^{\infty} e^{-\varepsilon^2/4Dt} \, d\varepsilon \tag{16}$$

en posant $\eta = \varepsilon/2\sqrt{Dt}$, nous voyons s'introduire la fonction d'erreur :

$$\Theta(z) = \int_0^z e^{-\eta^2} \, d\eta \tag{17}$$

La solution du problème de diffusion est alors :

$$C(x, t) = \frac{1}{2} C_0 \left[1 - \Theta \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \tag{18}$$

Si la substance est concentrée, au temps $t = 0$, dans la région $-h < x < +h$, par intégration nous avons la distribution au temps t :

$$C = \frac{1}{2} C_0 \left[\Theta \frac{h - x}{2\sqrt{Dt}} + \Theta \frac{h + x}{2\sqrt{Dt}} \right] \tag{19}$$

Si le volume où diffuse la matière est fini, nous aurons une frontière imperméable, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \qquad \text{pour} \qquad x = l$$

Pour un système fini, nous considérons que la courbe de distribution des concentrations se réfléchit à $x = l$ et à $x = 0$, le résultat de chaque réflexion étant superposé à la courbe initiale. La solution est, pour un nombre n de réflexions, une somme de fonctions d'erreur :

$$C = \frac{1}{2} C_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left[\Theta \frac{h + 2nl - x}{2\sqrt{Dt}} + \Theta \frac{h - 2nl + x}{2\sqrt{Dt}} \right] \tag{20}$$

Si la concentration initiale du milieu où a lieu la diffusion est C_1 et si la source est maintenue à la concentration C_0, nous avons :

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = \frac{1}{2} \Theta \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \tag{21}$$

La vitesse de diffusion de la matière à la surface $x = 0$ est :

$$D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = D \left(\frac{C_0 - C_1}{\sqrt{\pi D t}} \right) \tag{22}$$

La masse de matière ayant diffusé au temps t est :

$$M_t = 2(C_0 - C_1) \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \tag{23}$$

Relation en $\sqrt{t}$.

Les expressions de la solution des problèmes de diffusion, dans une seule direction, quand la surface de diffusion est maintenue à concentration constante comprend le seul paramètre $\sqrt{t}$, ce qui signifie que :

1° La vitesse de diffusion de la matière est inversement proportionnelle à $\sqrt{t}$.

2° La quantité de matière ayant diffusé au temps t est proportionnelle à $\sqrt{t}$.

3° Le temps nécessaire, pour qu'un point de l'espace atteigne une concentration donnée est proportionnel au carré de la distance x de ce point à la surface qui diffuse. Ces propriétés ont lieu si la concentration initiale est uniforme dans le milieu et si la concentration de la source est constante.

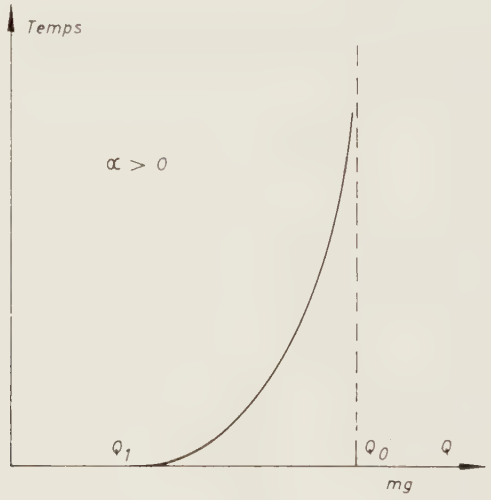


Fig. 38. — Variation de la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte en fonction du temps

2. — **Vérifications expérimentales.**

Quand une solution aqueuse est placée dans un des compartiments de la cuve de verre, le dispositif, décrit précédemment, nous permet d'enregistrer les variations de la quantité de vapeur d'eau, dans la partie correspondante de l'enceinte. Nous pouvons déterminer expérimentalement la quantité de vapeur d'eau Q_1, à l'instant initial $t = 0$ (ce qui correspond à la concentration C_1), la quantité de vapeur d'eau Q_t à l'instant t et la quantité de vapeur d'eau Q_0 à l'équilibre (ce qui correspond à la concentration C_0 de la source) (*fig.* 38).

La vitesse de transfert $\alpha = \dfrac{dQ}{dt}$ au temps t, est la pente de la courbe $Q = f(t)$.

La masse de vapeur M, ayant diffusé au temps t est :

$$M_t = Q_t - Q_1$$

D'après l'équation précédente :

$$M_t \quad 2(C_0 \quad C_1)\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Nous pouvons écrire :

(1) $$M_t = 2(Q_0 - Q_1)\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} = 2(Q_0 - Q_1)\,K\sqrt{t}$$

La vitesse de transfert α au temps t à l'interface air-solution est :

$$D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} - (C_0 - C_1)\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

d'où nous tirons :

(2) $$\alpha_t = \frac{dQ}{dt} = (Q_0 \quad Q_1)\sqrt{\frac{D}{\pi t}} = (Q_0 - Q_1)\frac{K}{\sqrt{t}}$$

D'autre part, la relation entre la vitesse de transfert, le temps et la quantité de vapeur d'eau, au temps t est :

$$\alpha\sqrt{t} = K(Q_0 - Q_1) = K(Q_0 - Q_t + \overbrace{Q_t - Q_1}^{M_t}) = K(Q_0 - Q_t) + 2K^2(Q_0 - Q_1)\sqrt{t}$$

en posant $2K^2(Q_0 - Q_1) = A$, nous écrivons l'expression :

(3) $$(\alpha - A)\sqrt{t} = K(Q_0 - Q_t)$$

Dans nos expériences, la constante A est négligeable devant α, $\frac{\alpha}{A} \sim 10^{-2}$.

Pour l'ensemble des solutions étudiées, nous avons tracé les trois courbes :

$$M = f(\sqrt{t}) \qquad \alpha = f\left(\frac{1}{\sqrt{t}}\right) \qquad \text{et} \qquad \alpha\sqrt{t} = f(Q_t)$$

nous obtenons des droites (*fig.* 39, 40, 41) et nous essayons de déterminer la constante $K = \sqrt{D/\pi}$.

Par exemple, dans le cas d'une solution diluée de K_2SO_4 nous avons pu déterminer la constante K à partir des trois courbes, et nous avons trouvé des valeurs très proches :

$$K = 0{,}111 \qquad 0{,}116 \qquad \text{et} \qquad 0{,}117$$

La droite $\alpha\sqrt{t} = K(Q_0 - Q_t)$ nous permet de déterminer par extrapolation la valeur Q_0 à l'équilibre, quand la vitesse de transfert est nulle. La quantité d'eau libre de la solution, que nous supposons seule susceptible de diffuser à la surface de la solution est en équilibre

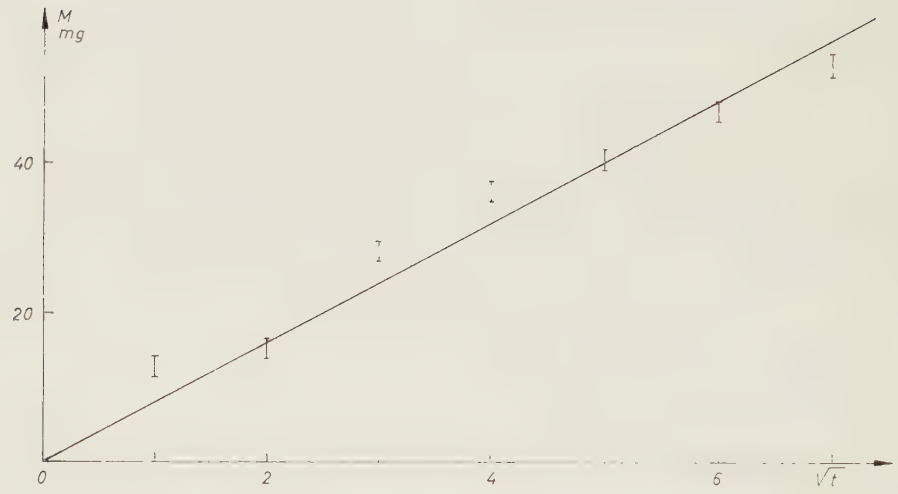


Fig. 39. — Étude de la diffusion de la vapeur d'eau à la surface d'une solution :

$0{,}1\ M\ K_2SO_4 + 10\ M\ H_2O \qquad M = K\sqrt{t}$

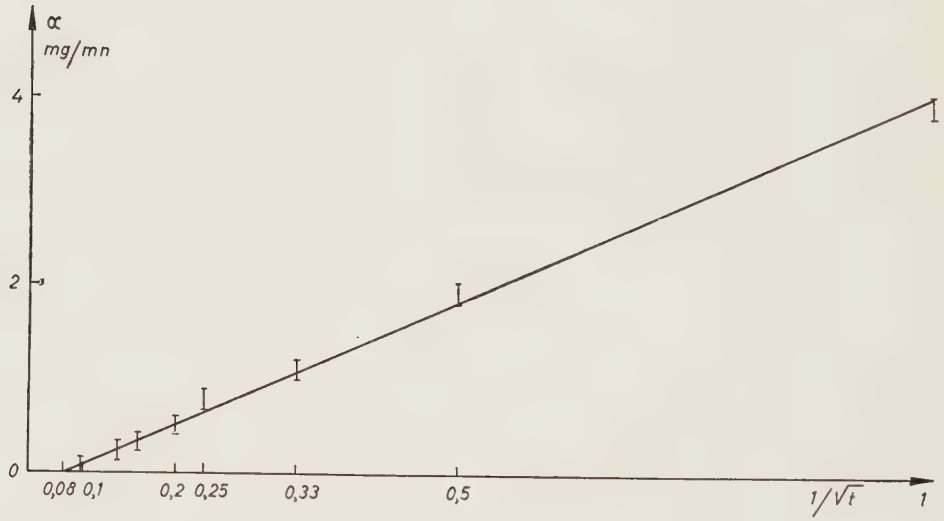


Fig. 40. — Étude de la diffusion de la vapeur d'eau à la surface d'une solution :

$0{,}1\ M\ K_2SO_4 + 10\ M\ H_2O \qquad \alpha = \dfrac{K'}{\sqrt{t}}$

avec la quantité de vapeur d'eau Q_0 contenue dans l'enceinte. Par conséquent, Q_0, dans ces expériences, peut être une mesure de la quantité d'eau libre de la solution.

N. B. — Dans ces expériences, nous pouvons considérer que la source de diffusion, c'est-à-dire la solution aqueuse, est maintenue à concentration constante (Q_0). En effet, une solution de quelques grammes de sel dans 180 cm³ d'eau, rejette environ 50 mg de vapeur d'eau, avant que l'équilibre soit atteint, ce qui fait une variation relative de la quantité d'eau de la solution $0{,}05/180 = 2{,}77 \cdot 10^{-4}$. De même, nous pouvons considérer que l'interface solution-air ne se déplace pas au cours du transfert de la vapeur d'eau, car le rejet de 50 mg d'eau entraîne un déplacement de la surface de 0,05 cm³/25 cm² = 0,002 cm, la hauteur initiale du liquide dans la cuve de verre, étant de 7,2 cm.

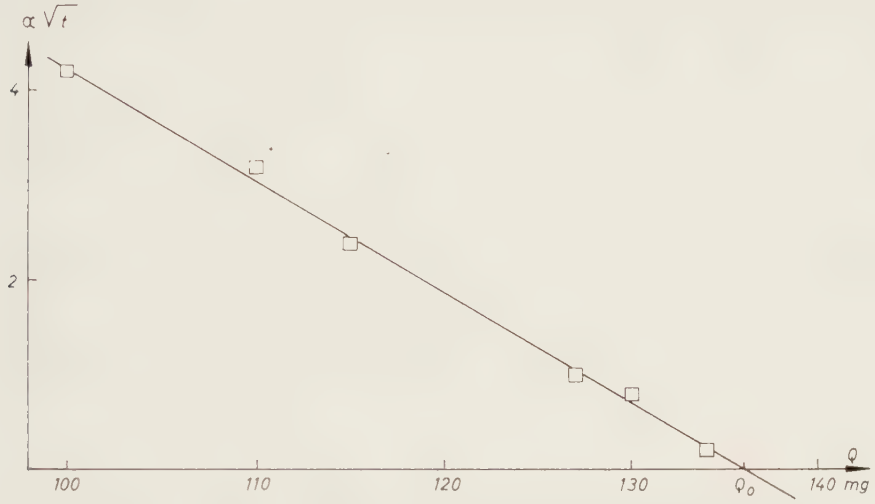


Fig. 41. — Étude de la diffusion de la vapeur d'eau à la surface d'une solution :

$0{,}1$ M K_2SO_4 + 10 M H_2O $\qquad \alpha \sqrt{t} = K (Q_0 - Q_t)$

Remarque.

Dans le cas de solutions concentrées (H_3PO_4 60 % à 100 %), la solution absorbe de la vapeur d'eau. La diffusion de la vapeur d'eau, à la surface, a lieu de l'air vers la solution, α et M sont négatifs et du signe de $(Q_0 - Q_1)$. Les relations précédentes sont toujours valables et vérifiées par l'expérience.

3. Étude comparative de la diffusion à la surface de deux solutions aqueuses.

Nous comparons la diffusion à la surface d'une solution à la diffusion à la surface d'une solution de référence. Nous enregistrons différentes combinaisons de courbes de diffusion :

a) 1° la quantité de vapeur d'eau augmente dans les deux compartiments de l'enceinte. A l'équilibre la quantité de vapeur d'eau est plus faible dans le compartiment où est la solution de référence que dans celui où est la solution étudiée :

$$Q_{0R} < Q_{0M}$$

La différence $\Delta = Q_{0M} - Q_{0R} > 0$ indique que la quantité d'eau libre est plus importante dans la solution étudiée que dans la solution de référence (*fig.* 42);

2° la quantité de vapeur d'eau diminue dans les deux compartiments de l'enceinte. A l'équilibre, la quantité de vapeur d'eau est plus faible dans le compartiment où est la solution de référence (*fig.* 43) :

$$Q_{0R} < Q_{0M}$$

La différence est :

$$\Delta = Q_{0M} - Q_{0R} > 0$$

3° la quantité de vapeur d'eau diminue dans le compartiment où est la solution de référence et augmente dans le compartiment où est la solution étudiée (*fig.* 44) :

$$Q_{0R} < Q_{0M}$$

La différence Δ est positive :

$$\Delta = Q_{0M} - Q_{0R} > 0$$

b) 1° la quantité de vapeur d'eau augmente dans les deux compartiments de l'enceinte. A l'équilibre la quantité de vapeur d'eau est plus faible dans le compartiment où est la solution étudiée que dans le compartiment où est la solution de référence (*fig.* 45) :

$$Q_{0M} < Q_{0R}$$

La différence $\Delta = Q_{0,M} - Q_{0,R} < 0$ indique que la quantité d'eau libre est plus importante dans la solution de référence que dans la solution étudiée;

2° la quantité de vapeur d'eau diminue dans les deux compartiments de l'enceinte. A l'équilibre la quantité de vapeur d'eau est plus faible dans le compartiment où est la solution étudiée (*fig.* 46) :

$$Q_{0M} < Q_{0R}$$

La différence Δ est négative :

$$\Delta = Q_{0M} - Q_{0R} < 0$$

3° la quantité de vapeur d'eau augmente dans le compartiment où est la solution de référence et diminue dans le compartiment où est la solution étudiée (*fig.* 47) :

$$Q_{0M} < Q_{0R}$$

La différence est négative :

$$\Delta = Q_{0M} - Q_{0R} < 0$$

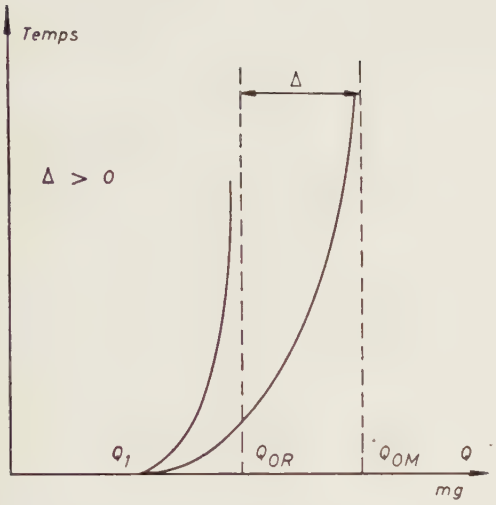


Fig. 42
Courbes de variation de la pression de vapeur d'eau dans chacun des deux compartiments de l'enceinte

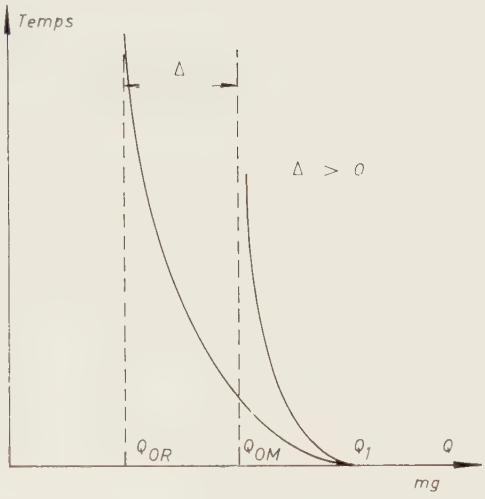


Fig. 43
Courbes de variation de la pression de vapeur d'eau dans chacun des deux compartiments de l'enceinte

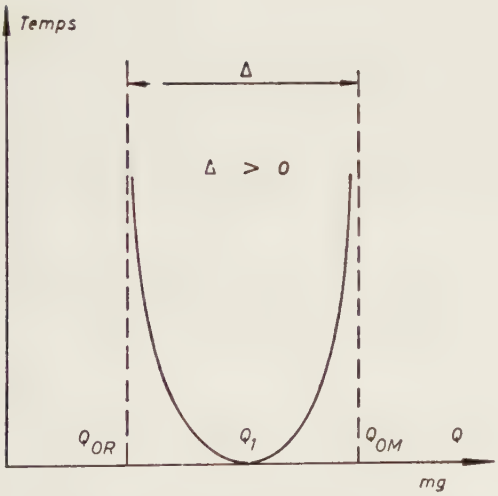


Fig. 44
Courbes de variation de la pression de vapeur d'eau dans chacun des deux compartiments de l'enceinte

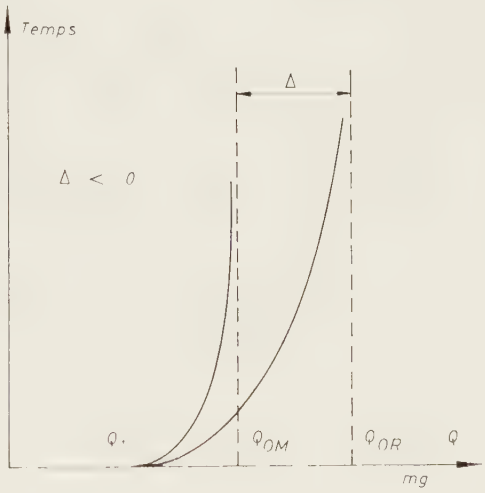


Fig. 45
Courbes de variation de la pression de vapeur d'eau dans chacun des deux compartiments de l'enceinte

Une différence Δ positive indique que la solution étudiée a une quantité d'eau libre plus importante que la solution de référence à laquelle on la compare. Une différence Δ négative indique que la quantité d'eau libre de la solution étudiée est plus faible que la quantité d'eau libre de la solution de référence. Les deux solutions ont le même volume et la même surface de contact avec l'air.

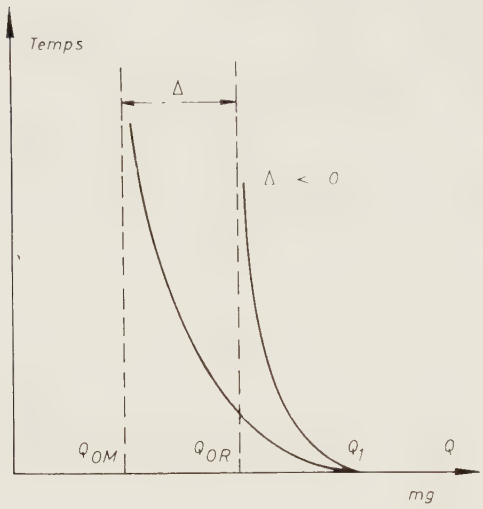


Fig. 46
Courbes de variation de la pression de vapeur d'eau dans chacun des deux compartiments de l'enceinte

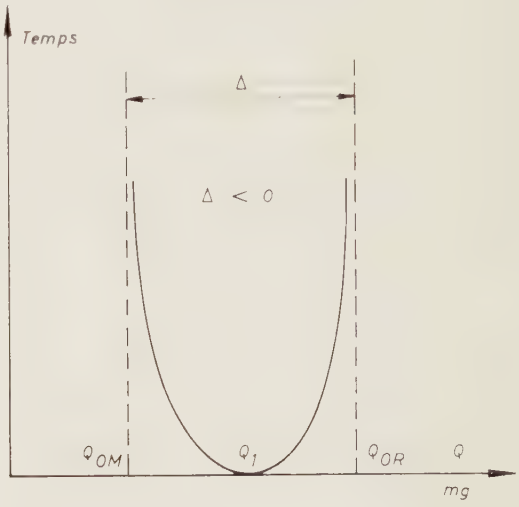


Fig. 47
Courbes de variation de la pression de vapeur d'eau dans chacun des deux compartiments de l'enceinte

Il s'avère que cette méthode permet de suivre les variations de la quantité d'eau libre d'une solution, en effet, dans les mesures d'étalonnage, nous constatons que chaque fois que la quantité d'eau libre d'une solution est supérieure à la quantité d'eau libre de la solution de référence, la différence $\Delta = Q_{0M} - Q_{0R}$ est positive. Sans faire ni dosage, ni prélèvement, nous pouvons suivre les variations de la quantité d'eau libre d'une solution aqueuse, au cours, par exemple d'une électrolyse, la solution de référence ne subissant aucun traitement (chap. IV, p. 49).

Cependant, au cours des mesures, nous devons éliminer tous les phénomènes susceptibles de perturber le transfert de vapeur d'eau, par diffusion à la surface de la solution : c'est-à-dire dégagement gazeux, élévation de température.

Chapitre VI

VARIATION DE LA QUANTITÉ D'EAU LIBRE DE L'ÉLECTROLYTE AU COURS DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DU CUIVRE ET D'AUTRES CAS DE DISSOLUTION ANODIQUE

Nous utilisons la mesure des tensions de vapeur d'eau des solutions électrolytiques aqueuses, pour suivre les variations de concentration des solutions et la diffusion de l'eau libre, au cours de certaines électrolyses.

Nous avons étudié plus particulièrement le cas du polissage anodique du cuivre dans l'acide phosphorique, et nous avons pu comparer ces résultats à ceux obtenus par les méthodes développées dans le chapitre III.

En solutions phosphoriques concentrées, nous avons également fait l'étude du polissage anodique de l'aluminium et du zinc.

De plus, nous avons appliqué cette méthode à certains cas de passivation : fer, nickel, zinc, en solutions beaucoup moins concentrées.

I. VARIATIONS DE LA CONCENTRATION DE L'ÉLECTROLYTE AU COURS DU POLISSAGE ANODIQUE [38]

Dans chacun des compartiments de la cuve de verre, nous versons la même quantité d'acide phosphorique (87 %), la cellule d'électrolyse est un des deux compartiments. La cathode est en acier inox, sous cloche de verre afin d'éviter que le dégagement d'hydrogène ne perturbe les conditions du transfert de vapeur d'eau à l'interface solution-air. L'anode, de faible surface, est en cuivre, dans les conditions de nos expériences le dégagement gazeux d'oxygène est nul ou très faible et dans chaque mesure, pour une tension de polarisation donnée, nous nous assurons que les courbes de transfert de la vapeur d'eau à l'interface solution-air sont correctes.

Nous constatons qu'à l'équilibre :

1° les quantités Q_0 de vapeur d'eau sont, en général, différentes dans les deux compartiments de l'enceinte;

2° la différence Δ des quantités Q_0 à l'équilibre :

$$\Delta = Q_{0\,élec} - Q_{0\,réf}$$

varie avec les conditions de polarisation de la cellule d'électrolyse.

Pour les tensions de polarisation, correspondant aux paliers de polissage du cuivre : soit 0,8 à 1,8 V et vers 3 V, la différence Δ est positive. La solution où a lieu

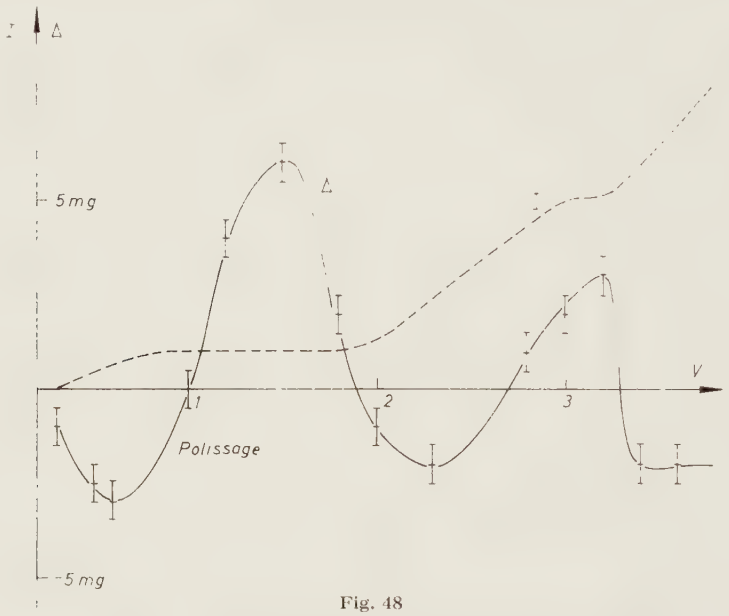


Fig. 48
Variation de la tension de vapeur d'eau de la solution phosphorique, au cours du polissage anodique du cuivre (la cathode est en acier inoxydable sous cloche de verre)

l'électrolyse semble plus riche en eau que la solution initiale de référence, au-dessus de 3,5 V, la solution d'électrolyse semble s'appauvrir en eau, en effet, le dégagement gazeux d'hydrogène et d'oxygène devient plus important (*fig.* 48).

Si nous comparons les valeurs de Δ, au cours d'électrolyse, aux valeurs de Δ déterminées en fonction de la concentration réelle de l'acide phosphorique (*fig.* 10), nous obtenons les différentes valeurs de la concentration de la solution, au cours de la polarisation de la cellule (*fig.* 49).

Ces résultats sont en accord avec les résultats fournis par les dosages chimiques des prélèvements de la solution au cours de la polarisation.

De même, en comparant la courbe des variations de concentration de la solution au cours de la polarisation, à la courbe des variations de l'impédance de la cellule d'électrolyse (*fig.* 50), nous constatons que la variation maximale de la

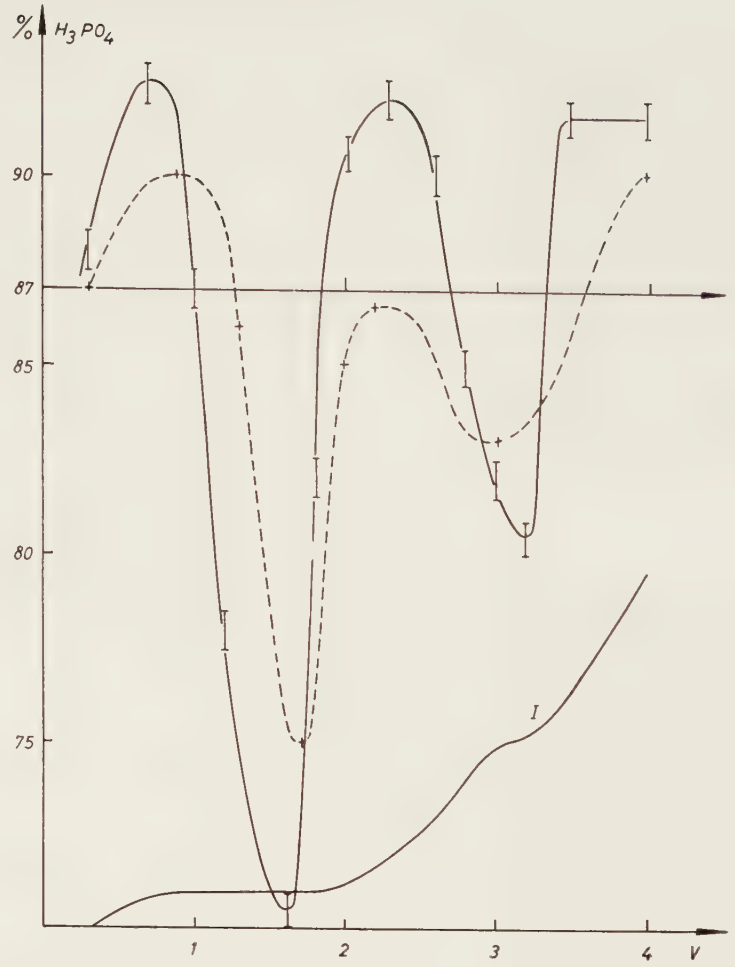


Fig. 49
Polissage anodique du cuivre dans H_3PO_4. Mesure des variations de concentration par dosages chimiques (------)
et dosage par mesure de tension de vapeur d'eau (

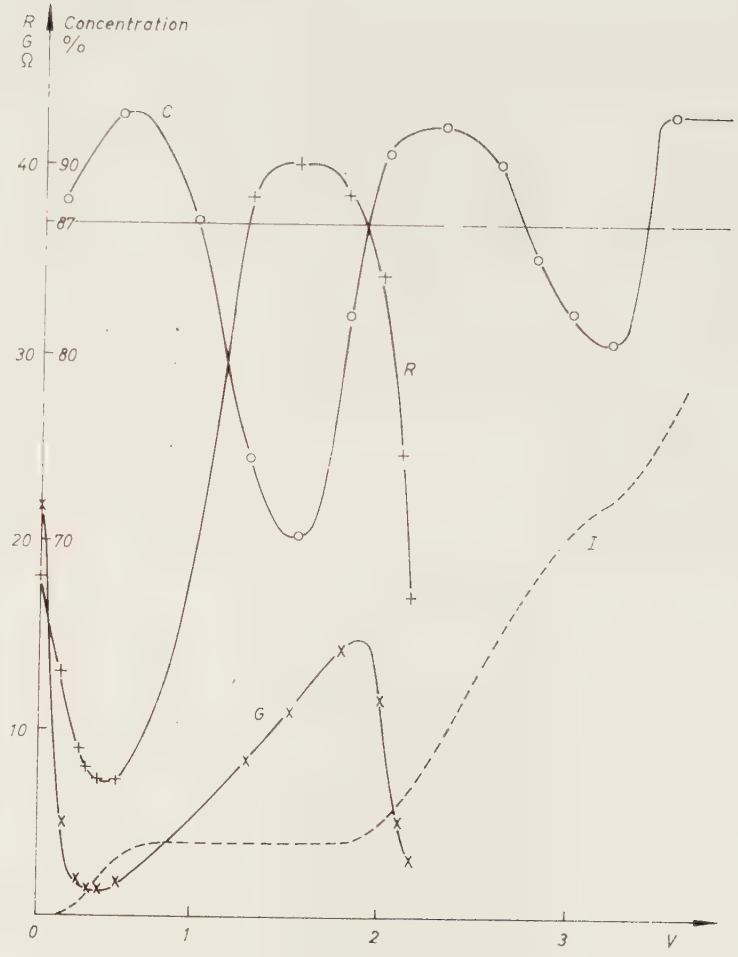


Fig. 50
Polissage anodique du cuivre dans H_3PO_4
Mesure de l'impédance et mesure de la concentration de l'électrolyte

concentration a lieu pour la tension de polarisation qui correspond à l'aplanissement maximal de l'anode : R et G maximaux. L'observation au microscope optique classique montre également qu'il existe deux régions de polissage du cuivre [39] et [40].

L'ensemble de ces expériences nous permet de penser que le palier, et le point d'inflexion de la courbe courant-tension, sont accompagnés, dans le cas du polissage anodique du cuivre dans l'acide phosphorique concentré, d'une diffusion simultanée des ions PO_4^{---} (accepteurs) vers l'anode, et de l'eau (libre et d'hydratation des ions PO_4^{---}) vers la solution. La couche visqueuse qui permet le polissage de l'anode est très riche en ions Cu^{++} et en ions PO_4^{---} (acide phosphorique 94 %) et très pauvre en eau [41].

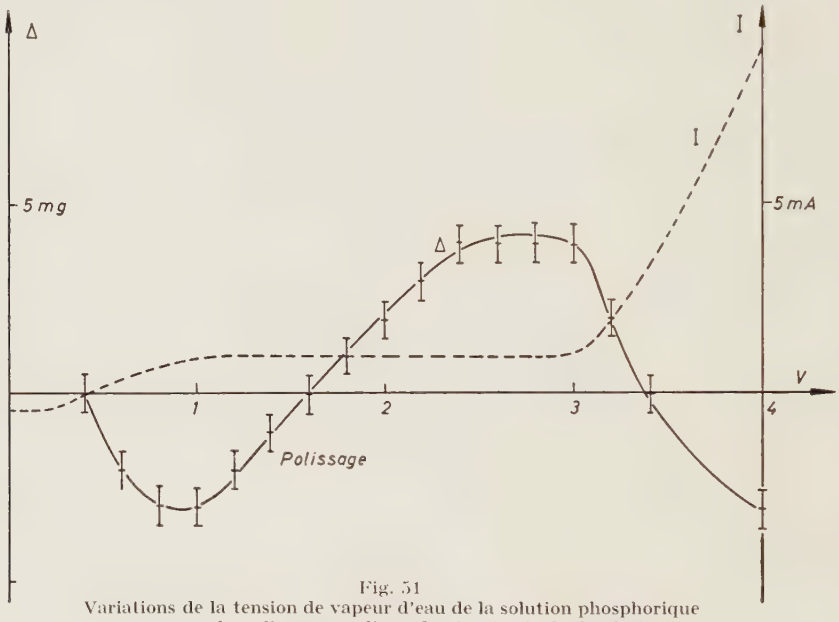


Fig. 51
Variations de la tension de vapeur d'eau de la solution phosphorique au cours du polissage anodique du zinc (cathode de platine)

En utilisant cette méthode, nous avons également étudié les variations de concentration de l'électrolyse au cours du polissage ou oxydation de l'aluminium et du zinc dans l'acide phosphorique.

Dans le cas de l'aluminium, le palier d'intensité de la courbe courant-tension, s'étend sur plusieurs dizaines de volts et nous observons, dans ce domaine de tension, des valeurs de Δ positives, comme dans le cas du polissage du cuivre.

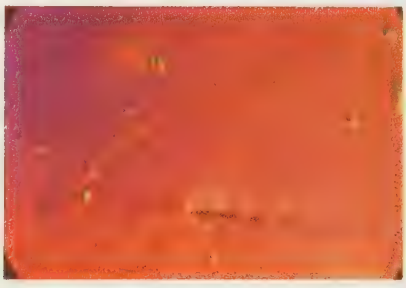
Dans le cas du zinc, le palier d'intensité s'étend entre 1 et 3 V environ, nous observons la même allure de variation de Δ que dans le cas du cuivre. A 3 V la concentration de la solution passe de 87 % à 78 % (H_3PO_4 en poids). Pour des tensions supérieures à 3 V, l'intensité du courant augmente et Δ devient négatif (*fig.* 51).

Nous avons appliqué cette méthode de mesure des concentrations à différents cas de passivation anodique, en solution moins concentrée, afin de faire une étude plus générale.

Oxydation à 0,7 V,
observation en lumière
polarisée
(grossissement 105)

Oxydation à 0,9 V,
observation en contraste
interférentiel
(grossissement 195)

Polissage à 1,6 V,
observation en contraste
interférentiel
(grossissement 195)



Polissage à 1,7 V,
début de gravage
avant le dégagement gazeux,
observation en contraste
interférentiel
(grossissement 195)

Observation d'une anode de cuivre polarisée dans l'acide phosphorique 87 %

Micrographies faites avec objectif immergé dans la solution

II. - VARIATIONS DE LA CONCENTRATION DE L'ÉLECTROLYTE AU COURS DE LA PASSIVATION

En polarisant les métaux : fer, nickel, zinc, magnésium dans des solutions oxydantes, dans un certain domaine de tensions, le métal est passif; il se forme sur l'électrode une couche qui l'isole et la protège de la corrosion.

De très nombreuses hypothèses ont été avancées sur la nature et la formation de ces couches protectrices, mais, en général, les auteurs pensent, soit à une couche d'oxyde plus ou moins hydratée, soit à une absorption chimique d'oxygène sur le métal.

Les caractéristiques courant-tension des métaux qui peuvent être passivés présentent de brusques transitions pour les tensions où la couche passive est formée, tant que le métal est passif, l'intensité du courant est très faible (*fig.* 52). Dans le cas du fer et du nickel, la tension de transition est le potentiel de Flade.

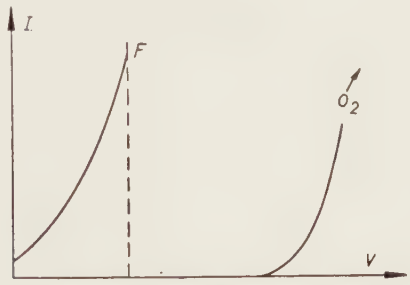


Fig. 52. — Courbe courant-tension dans les cas de corrosion et de passivation

1. — Cas du fer.

La passivation du fer a été étudiée dans différents types de solutions :

a) Solution acide oxydante : sulfurique et nitrique.

William-Kinnel [42] avancent l'idée de l'oxydation de la surface du fer par l'oxygène de la solution, pour former un film poreux de $Fe_2O_3\,\gamma$.

K. G. Weil [43] montre que, en solution acide, la passivation est due à une couche d'oxyde très stable dans l'électrolyte :

$$2\,Fe_3O_4 + H_2O \rightarrow 3\,Fe_2O_3 + H_2$$

U. R. Evans [44], en étudiant les films par diffraction électronique, aux rayons X, en lumière polarisée, suppose que le film formé dans l'acide nitrique contient plus d'oxygène que l'oxyde ferrique formé par chauffage à l'air :

$$Fe + 8\,OH^- \longrightarrow FeO_4^{--} + 4\,H_2O + 6\,e^-$$

H. H. Gatos et H. H. Uhlig [45] étudient également la passivation du fer dans l'acide nitrique et H. H. Uhlig [46] propose l'équilibre :

$$O - O_2 \text{ (ads sur Fe)} + 2\ Fe\ (s) + 6\ H^+\ (aq) \longrightarrow 2\ Fe^{+++}\ (aq) + 3\ H_2O$$

qui permet d'expliquer les variations du potentiel de Flade avec le pH de la solution.

b) Solution alcaline.

Hancok et Mayne [47] pensent qu'une couche d'oxyde anhydre se forme sur l'électrode au cours de la passivation de l'acier doux dans une solution 0,1 N de soude.

R. Ch. Burstein [48] propose les équilibres suivants :

$$Fe + OH^- \longrightarrow Fe\ (OH)_{ads} + e^-$$
$$Fe\ (OH)_{ads} + OH^- \longrightarrow Fe\ (O)_{ads} + H_2O + e^-$$

c) Solutions salines.

Dans une solution de pertechnétate (inhibiteur de corrosion) G. H. Cartledge [49] suggère que les ions XO_4^- adsorbés sur l'électrode exercent une influence désactivante. Le film passif contiendrait deux états oxydés du fer, en équilibre avec des protons et de l'eau :

$$Fe_2O_3 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftarrows 2\ FeO + H_2O$$

Le symbole FeO est alors utilisé pour indiquer la couche adsorbée à la surface. On peut également écrire :

$$FeO\ (OH) + H^+ + e^- \leftrightharpoons Fe\ (OH)_2$$

Cette dernière formule exprimerait mieux le mécanisme, car on a montré que $Fe\ (OH)_2$ peut être oxydé en hydroxyde FeO (OH) sans changement considérable de structure.

Dans une solution de chromites, H. H. Uhlig [50] propose deux équilibres :

$$O - O_2 \text{ (sur Fe)} + 2OH^-\ (aq) + 2CrO_2^-\ (aq) \longrightarrow 2CrO_4^{--}\ (aq) + H_2O$$
$$O\text{-}O_2 \text{ (sur Fe)} + Fe \text{ (surface)} + OH^-\ (aq) + CrO_2^-\ (aq) + H_2O \longrightarrow Fe\ (OH)_3 + CrO_4^-\ (aq)$$

en supposant que le produit final de la réaction est $Fe\ (OH)_3$, on a $n\ (OH)^-$ adsorbés à la surface du fer.

Dans une solution de phosphate de sodium, M. J. Pryor et M. Cohen [51] supposent que l'oxygène dissous est absorbé à la surface du fer et prend part à la réaction hétérogène avec les atomes de fer de la surface, pour former un film mince de $Fe_2O_3\ \gamma$. Deux réactions sont envisagées :

1° formation directe d'un film de $Fe_2O_3\ \gamma$;

2° attaque électrochimique aux discontinuités de la couche d'oxyde, avec formation de $FePO_4,\ 2H_2O$. Le fer passivé dans des solutions de borates, de carbonates et d'hydroxydes de Na a le même comportement.

N. B. — Dans ces différents équilibres électrochimiques proposés, nous remarquons que le plus souvent, la réaction à l'électrode a lieu avec libération d'une certaine quantité d'eau.

2. — **Cas du nickel.**

Le cas du nickel est souvent traité par analogie avec celui du fer. K. Schwabe [52] propose la formation d'une couche d'oxyde adsorbée chimiquement :

$$Ni + H_2O \rightarrow Ni^+ — O^- + 2\,H^+ + 2\,e^-$$

$Ni^+ — O^-$ représente l'absorption chimique de O_2 sur le nickel :

$$Ni^+ \cdot O^- + 2H^+ \rightleftarrows 2\,Ni^{++} + H_2O$$

Dans cet équilibre entre la couche passivante et la solution acide (cas des solutions sulfuriques) nous avons libération d'eau au niveau de l'électrode.

3. — **Cas du zinc et du magnésium.**

K. Huber [53] suppose qu'il se forme à l'électrode une couche d'oxyde ou d'hydroxyde isolante qui passive le métal.

Y. M. Kolotyrkin [54] présente une théorie plus générale de la passivation anodique. La passivité est un cas particulier d'un phénomène de changement de cinétique d'une réaction électrochimique, sous l'influence d'un changement d'état de surface. Dans ce cas, le changement est dû à une interaction entre les atomes de la surface et certains composants de la solution absorbés chimiquement sur l'électrode, le retard des réactions anodiques semble être dû à l'absorption de l'oxygène de la solution à la surface du métal. Deux processus indépendants peuvent avoir lieu à la surface du métal :

a) Un processus de transfert du métal, en ions de degré d'oxydation plus faible.

b) Un processus d'absorption d'oxygène ou d'ions OH^- qui donne à la surface un complexe du type MO_n^{-2n}. L'absorption d'oxygène par un atome de métal de la surface brise le lien entre cet atome et le réseau cristallin. La passivité existe quand le complexe MO_n^{-2n} a une énergie potentielle, en solution plus élevée que celle de l'ion simple. La cinétique de cette réaction peut s'écrire :

$$C = KC' e^{\frac{\beta F}{RT}\varphi}$$

C′ est le nombre d'atomes du métal par centimètre carré. Cette quantité varie avec l'absorption :

$$C' = C'_0 e^{-\frac{\beta' F}{RT}\varphi}$$

La relation entre la vitesse de dissolution et le potentiel devient :

$$I = K_2 C_0' e^{\frac{(\beta - \beta')F}{RT} \varphi}$$

4. — **Résultats expérimentaux.**

Nous avons étudié, en particulier, la passivation du fer et du nickel dans H_2SO_4 (N) et la passivation du zinc et du magnésium dans NaOH (4 N, N). Dans le cas des solutions moins concentrées, les dégagements gazeux aux électrodes perturbent rapidement le transfert de la vapeur d'eau à l'interface solution-air et nous ne pouvons

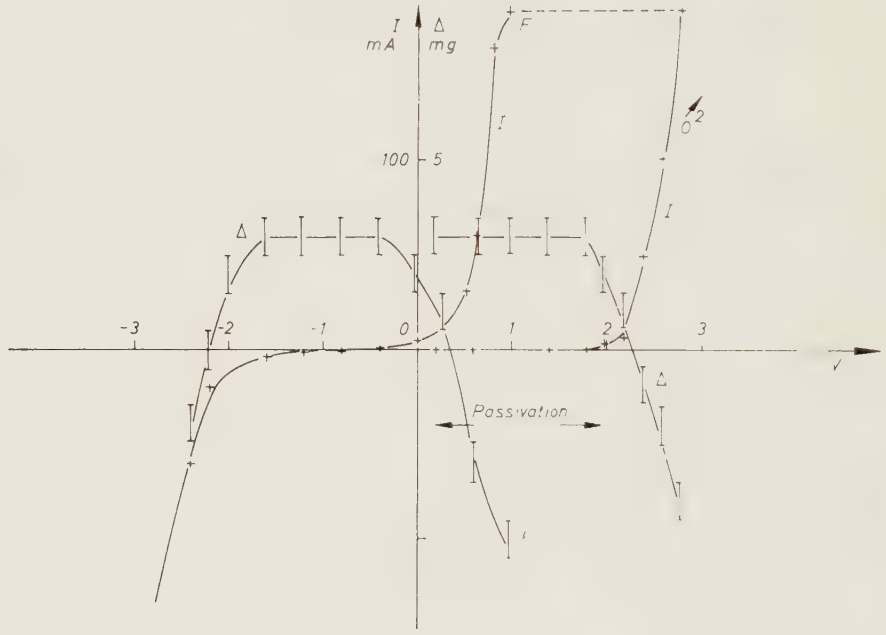


Fig. 53. — Variations de la tension de vapeur d'eau de la solution sulfurique N au cours de la corrosion et de la passivation du fer armco (deuxième électrode en acier inoxydable sous cloche de verre)

suivre les variations de concentration des bains que dans les électrolyses où l'intensité est suffisamment faible. Au cours même de la passivation du métal, il n'y a pas de dégagement gazeux sur l'anode et nous prenons la précaution de mettre la cathode sous cloche de verre, afin d'éliminer l'influence du dégagement d'hydrogène. Les courbes courant-tension ont l'allure caractéristique et présentent un palier qui correspond à la passivation anodique du métal.

a) Passivation du fer dans l'acide sulfurique (*fig.* 53).

Pour des tensions aux bornes de la cellule comprises entre — 2 V et — 0,2 V, l'intensité du courant est très faible, et nous observons un palier avant décharge des ions sur les électrodes, les valeurs de Δ sont alors positives.

Entre 0 V et 1,2 V environ, l'intensité du courant augmente beaucoup, et l'anode de fer se dissout rapidement, avec un dégagement gazeux, les valeurs de Δ deviennent négatives, par suite de la perte d'eau de la solution.

A 1,2 V, la tension augmente brusquement et le métal devient passif, pour les tensions comprises entre 2,2 V et 0,2 V environ, l'intensité du courant est très faible, les valeurs de Δ sont positives : ce qui indique que la solution électrolytique est plus riche en eau, la proportion d'eau dans la solution passe de 97,3 % à 98,2 % (en volume). La couche anodique, nécessaire à la passivation du métal, doit être pauvre en eau, et nous observons une libération d'eau au niveau de l'électrode.

Fig. 54. — Variations de la tension de vapeur d'eau de la solution sulfurique N au cours de la corrosion et de la passivation du nickel (deuxième électrode en acier inoxydable sous cloche de verre)

b) Passivation du nickel dans l'acide sulfurique (*fig.* 54).

Nous observons la même allure de variation de Δ que dans le cas de la passivation du fer, le palier de passivation a lieu pour des tensions de polarisation comprises entre 1,8 V et 0,2 V. Nous observons une libération d'eau au niveau de l'électrode passivée.

c) Passivation du zinc dans la soude (*fig.* 55).

Nous avons étudié de même la passivation anodique du zinc dans NaOH, 4 N et N, la cathode est également sous cloche de verre afin d'éliminer l'influence du dégagement d'hydrogène. Dans la région de potentiel où le zinc est passif, entre 1,2 V et 3 V, les valeurs de Δ sont positives : ce qui indique une dilution de la solution d'électrolyse, de 160 g/l de NaOH à 90 g/l de NaOH.

Avant la décharge des ions sur les électrodes, nous observons également des valeurs positives de Δ.

Comme dans les cas de passivation en solution sulfurique, nous notons une libération d'eau au niveau de l'électrode passivée.

d) Passivation du magnésium dans la soude.

Le palier de passivation du magnésium dans NaOH (N) s'étend sur quelques dizaines de volts, et nous avons également noté des valeurs positives de Δ correspondant à une dilution de la solution.

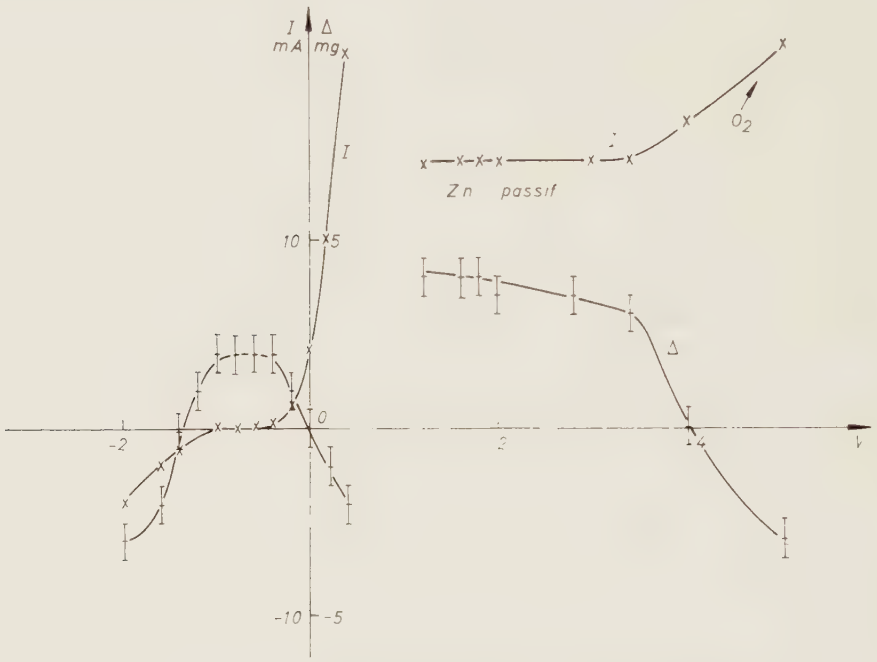


Fig. 55. — Variations de la tension de vapeur d'eau de la solution de soude 4N, au cours de la corrosion et de la passivation du zinc (deuxième électrode en acier inoxydable sous cloche de verre)

Remarque.

De plus nous avons fait des mesures de concentration d'électrolyte, en séparant les compartiments anodique et cathodique par un volet de verre, percé de trous afin de laisser passer le courant, mais d'éviter le mélange de l'anolyte et du catholyte. La cathode est toujours sous cloche de verre et le compartiment cathodique sert de compartiment de référence.

Nous avons constaté que dans tous les cas étudiés : polissage en solution très concentrée : Cu, Al, Zn et passivation en solution moins concentrée : Fe, Ni, Zn, l'anolyte est moins concentré que le catholyte. La dilution de l'électrolyte est donc due à un transfert d'eau au voisinage de l'anode seule : les anions de la solution qui s'approchent de l'anode pour former une couche adsorbée perdent leur eau d'hydratation. Les réactions chimiques, susceptibles de se produire dans la couche anodique passivante, éliminent, en général, de l'eau.

L'ensemble de ces résultats indiquent que les paliers d'intensité dans les courbes de polarisation traduisent, le plus souvent, l'accumulation d'ions ou d'espèces chimiques au voisinage des électrodes.

Nous avons fait des expériences dans trois cas différents d'électrolyse :

1° équilibre des électrodes dans la solution, avant décharge des ions (chap. IV);

2° polissage anodique en solution très concentrée;

3° passivation anodique en solution moyennement concentrée.

Dans le premier cas, les dilutions de l'anolyte et du catholyte sont sensiblement égales; par contre, dans les deux autres cas, l'anolyte est nettement moins concentré que le catholyte. Les couches anodiques formées à l'interface métal-solution et nécessaires au polissage ou à la passivation, sont très pauvres en eau, et nous avons transfert d'eau du voisinage de l'anode vers le reste de la solution.

Dans les cas de passivation, ces résultats sont en accord avec les réactions chimiques, à la surface de l'anode, proposées par les auteurs cités; nous observons une libération d'eau au niveau de l'électrode passivée.

Certains auteurs, au contraire, considèrent que la formation de la couche anodique passivante nécessite une certaine quantité d'eau. M. Cohen [55], par exemple, propose, dans le cas de la passivation du fer en solution aqueuse, les deux équilibres :

$$Fe + 2\,H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + H_2$$

$$3\,Fe + 4\,H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2$$

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons fait une étude de la polarisation du cuivre en solution phosphorique. Au moyen des diagrammes de surtension, nous avons determine : d'une part, par rapport à l'électrode de référence au calomel, le potentiel de corrosion (50 mV) et le potentiel d'équilibre (30 mV) du cuivre, et, d'autre part, le potentiel où la réaction cathodique devient négligeable devant la réaction anodique (120 mV).

En utilisant du cuivre marqué, nous avons confirmé la valeur 2 comme valence de dissolution du cuivre dans l'acide phosphorique.

Au cours du polissage anodique du cuivre, des dosages chimiques et radiochimiques de la solution d'électrolyse nous ont permis de mettre en evidence la diffusion de l'eau de l'anode vers la solution et la faible diffusion des ions Cu^{++} dans le bain. Nous pensons que le polissage est dû à une couche d'anions déshydrates, adsorbes sur l'anode.

D'autre part, des mesures en courant alternatif de l'impédance de l'anode et de la conductibilité de l'électrolyte ont mis en évidence la différence entre les propriétés électriques de la couche d'anions adsorbés et celles de la solution.

Nous avons mis au point une méthode de mesure qui permet de suivre les variations de la quantité d'eau libre des solutions électrolytiques aqueuses. Nous avons essayé ainsi de déterminer quelques nombres d'hydratation (SO_4^{--}, Cl^-, H^+, K^+, NH_4^+). Nous avons utilisé cette méthode afin de suivre les variations de la quantité d'eau libre de la solution électrolytique au cours même de la polarisation.

Dans le cas des faibles polarisations, avant décharge des ions sur les électrodes, l'anolyte et le catholyte sont dilués dans les mêmes proportions. Par contre, dans les cas de polissage ou de passivation anodiques, l'anolyte est toujours moins concentré que le catholyte. Nous pensons que les couches anodiques necessaires au polissage Cu, Al, Zn, ou à la passivation Fe, Ni, Zn, Mg, sont très concentrées et que l'eau diffuse de l'anode vers l'anolyte.

Dans le cas du polissage anodique du cuivre, nous avons mis en évidence le rôle important de la diffusion de l'eau en utilisant des méthodes très differentes : dosages chimiques et radio-chimiques, mesures de l'impédance de l'anode et étude des variations de la quantité d'eau libre de l'électrolyte.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Mlle E. Beaufils. — D.E.S., Paris (1960). *Contribution à l'étude potentiostatique de la polarisation anodique des métaux.*

[2] Stern. — *J. Electrochem. Soc.*, **104** (1957), n° 1, p. 56.
J. Electrochem. Soc., **104** (1957), n° 6, p. 391.
J. Electrochem. Soc., **104** (1957), n° 10, p. 601.
J. Electrochem. Soc., **104** (1957), n° 11, p. 645.
J. Electrochem. Soc., **104** (1957), n° 12, p. 751.

[3] P. A. Jacquet. — *C.R. Acad.*, **201** (1935), p. 1473.
C.R. Acad., **202** (1936), p. 402.

P. A. Jacquet et L. Capdecome. — *C.R. Acad.*, **204** (1937), p. 1415.

[4] W. Elmore. — *J. Appl. Phys.*, **10** (1939), n° 19, p. 724.

[5] J. Edwards. — *J. Electrochem. Soc.*, **100**, n° 7 et n° 8.

[6] Hickling, Fric et Higgins. — *Trans. Inst. Metal. Finish.*, **29** (1953), p. 274.

[7] Lorking. — *J. Austral. Inst. Metal*, **4** (1959), n° 1, p. 22.

[8] C. Wagner. — *J. Electrochem. Soc.*, **101** (1954), p. 225.

[9] I. Epelboin. — *Bull. Soc. Fr. Electr.*, n° 58 (oct. 1955).

[10] G. Charlot et Bezier. — *Analyse quantitative minérale*, pp. 507 et 635.

[11] E. Darmois, I. Epelboin, D. Amine. — *C.R. Acad.*, **230** (1950), p. 386.
C.R. Acad., **231** (1950), p. 1222.

[12] M. Froment. — Thèse d'État, Paris (1958). *Sur l'application de la loi de Faraday à l'étude de la dissolution anodique des métaux.*

[13] Mme M.-C. Petit et G.-Y. Petit. — *C.R. Acad.*, **250**, n° 5, p. 846.

[14] G. Loric. — D.E.S., Paris (1959). *Contribution à l'étude de l'impédance des cellules électrolytiques.*

[15] M. Boyer. — *Thèse C.N.A.M.* (1958).

[16] J. Bockris. — *Modern Aspects Electrochem.*, London (1954).

[17] Bernal et Fowler. — *J. Chem. Phys.*, **1** (1935), p. 515.

[18] Eley et Evans. — *Trans. Faraday Soc.*, **38** (1938), p. 1093.

[19] Verwey. — *Rec. Trav. Chim.*, **61** (1942), p. 127.

[20] Strehlow. — *Zeit. Elektrochem.*, **56** (1952), p. 119.

[21] Born. — *Zeit. Phys.*, **1** (1920), p. 45.

[22] Nernst et Washburn. — *J. Am. Chem. Soc.*, **31** (1909), p. 322.

[23] Ulhich. — *Trans. Farad. Soc.*, **23** (1927), p. 388.

[24] Ulhich. — *Zeit. Elektrochem.*, **36** (1930), p. 497.
Zeit. Phys. Chem., **168** (1934), p. 141.

[25] Passynsky. — *Acta Physicochim.*, **8** (1938), p. 835.

[26] E. Darmois. — *J. Phys. Radium*, **2** (1941), p. 2.

[27] Riesenfeld et Reinhold. — *Zeit. Phys. Chem.*, **66** (1909), p. 672.

[28] Remy. — *Zeit. Phys. Chem.*, **89** (1915), p. 467.
Zeit. Phys. Chem., **118** (1925), p. 161.
Zeit. Phys. Chem., **124** (1926), p. 394.

[29] Guerin. — *Traité de manipulation et d'analyse des gaz.* Masson, Paris, p. 351.

[30] Dunmore. — *J. Rest. Nat. Bur. St.*, **20** (1930), p. 701.
J. Rest. Nat. Bur. St., **20** (1938), p. 7283.
J. Rest. Nat. Bur. St., **25** (1940), p. 327.

[31] Rilley. — *J. Rest. Nat. Bur. St.*, **40** (1948), pp. 169, 214 et 865.

[32] . — *Nature*, **118-9**, 4446 New absolute precision hygrometer.

[33] G. W. Kowalski. — D.E.S., Paris (1954). *Absorption de la vapeur d'eau atmosphérique par les solutions aqueuses d'électrolyse.*

[34] Mme M.-C. Petit. — D.E.S., Paris (1956). *Sur la vitesse d'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique par des solutions électrolytiques concentrées.*

[35] Danckwerts. — *Trans. Frad. Soc.*, **46** (1950), pp. 300 et 701.
Chem. Eng., **8** (1958), n° 12, p. 93.

[36] Whitman. — *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **32**, suppl. 1 (1954), p. 49.
Ind. Eng. Chem., **6** (1924), p. 1220.

[37] Crank. — *The mathematics of diffusion*, Oxford (1956).

[38] I. Epelboin, M. Froment, Mme M.-C. Petit et L. Viet. — *J. Chim. Phys.*, **55** (1958), p. 171.

[39] P. A. Jacquet. — *Atomes*, n° 87 (juin 1953), p. 183.

[40] I. Epelboin. — *Métaux, Corrosion, Industries*, n° 376 (1956).

[41] Ph. Brouillet. — Thèse d'Ingénieur-Docteur, Paris (1955). *Contribution à l'étude de l'électrolyse en solution très concentrée.*

[42] William et Kinnel. — *Internationales Kolloquium.* Darmstadt (1957), *Zeit. Elektrochem.*, **62**, n° 67 (1958).

[43] K. G. Weil. — *Internationales Kolloquium.* Darmstadt (1957), *Zeit. Elektrochem.*, **62**, n° 67 (1958).

[44] U. R. Evans. — *Internationales Kolloquium.* Darmstadt (1957), *Zeit. Elektrochem.*, **62**, n° 67 (1958).

[45] H. H. Gatos et H. H. Ulhig. — *J. Electrochem. Soc.*, **99** (1952), p. 250.

[46] H. H. Ulhig. — *Zeit. Elektrochem.*, **62**, n° 67 (1958). Darmstadt (1957).

[47] Hancok et Mayne. — *J. Appl. Chem.*, **7** (1957).

[48] R. Ch. Burstein. — *Zeit. Elektrochem.*, **62**, n° 67 (1958). Darmstadt (1957).

[49] G. H. Cartledge. — *Zeit. Elektrochem.*, **62**, n° 67 (1958). Darmstadt (1957).
J. Phys. Chem., **60** (1956), p. 28.

[50] H. H. Ulhig. — *Zeit. Electrochem.*, **62**, n° 67 (1958). Darmstadt (1957).

[51] M. J. Pryor et M. Cohen. — *J. Electrochem. Soc.*, **98** (1951), p. 263.
J. Electrochem. Soc., **99** (1952), p. 542.
J. Electrochem. Soc., **100** (1953), p. 203.

[52] K. Schwabe. — *Zeit. Elektrochem.*, **62**, n° 67 (1958). Darmstadt (1957).

[53] K. Huber. — *J. Electrochem. Soc.*, **100** (1953), p. 376.

[54] Y. M. Kolotyrkin. — *Zeit. Elektrochem.*, **62** (1958), n° 67. Darmstadt (1957).

[55] M. Cohen. — *Canadian J. Chemistry*, **37** (1959), p. 286.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

PILES A COMBUSTIBLE

Vu et approuvé :

Paris, le 2 décembre 1960.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

IMPRIMERIE

21859 - Imprimerie du S.D.I.T., 4, avenue de la Porte-d'Issy, Paris-XV^e

IMPRIMERIE